

# Programma del corso di Struttura della Materia

Prof. Marco Bernasconi a.a. 2011/2012

## Libri di Testo

(BJ) B. H. Bransden & C. J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*, 2nd edition, (Harlow – Prentice Hall, 2003).

(KK) C. Kittel e H. Kroemer, *Termodinamica Statistica*, Boringhieri (Torino 2005).

(K) C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th edition, Wiley (2005)  
o l'edizione italiana della Boringhieri.

J.J. Brehm and W.J. Mullin, *Introduction to the structure of matter*, Wiley (NJ, 1989).

## I modulo: Fisica atomica e molecolare.

- 1) - Struttura fine atomi a un elettrone. (BJ) cap. 5.1
- 2) - Atomi a due elettroni. (BJ) cap. 7 senza 7.7
- 3) - Atomi a molti elettroni. (BJ) cap. 8 senza 8.3.
- 4) - Spettri X. (BJ) pag. 457-458. Spettri ottici. (BJ) 9.6.
- 5) - Effetto Zeeman atomi a uno e più elettroni. (BJ) cap. 6.2 e 9.9 fino a pag. 470.
- 6) - Molecole: proprietà elettroniche, rotazioni e vibrazioni. (BJ) cap. 10 e cap. 11, senza 10.5, 11.4 e 11.6

## II modulo: Meccanica statistica e fisica della materia condensata

### Meccanica Statistica

- 7) - Entropia e temperatura. (KK) cap. 2
- 8) - Distribuzione di Boltzmann ed energia libera di Helmholtz. (KK) cap. 3
- 9) - Distribuzione di Planck. (KK) cap. 4.1.
- 10) - Potenziale chimico e distribuzione di Gibbs. (KK) cap. 5.
- 11) - Gas perfetti. (KK) cap. 6 fino a pag. 160.
- 12) - Gas di Fermi e gas di Bose. (KK) Cap. 7.
- 13) - Energia libera di Gibbs e reazioni chimiche. (KK) cap. 9.
- 14) - Teoria cinetica. (KK) pag. 358-368.

### Fisica dello stato solido

- 15) - Strutture cristalline. (K) cap. 1
- 16) - Reticolo reciproco e diffrazione. (K) cap. 2
- 17) - Fononi e proprietà termiche dei solidi. (K) cap. 4 e cap. 5
- 18) - Il gas di elettroni liberi. (K) cap. 6
- 19) - Elettroni in un potenziale periodico. (K) cap. 7 senza Kronig-Penney e solo modello tight-binding pag. 232-235 nel cap. 9.
- 20) - Semiconduttori. (K) cap. 8 fino a pag. 213.
- 21) - Giunzione pn, celle fotovoltaiche e laser a semiconduttore. (K) cap. 17 pag. 503-506 e pag. 510-511.
- 22) - Paramagnetismo e ferromagnetismo. (K) cap. 11 pag. 301-304 e pag. 315-317, cap. 12 pag. 323-325.
- 23) - Il laser. (BJ) pag. 813-818.





# Atomi e Molecole

Brauwer - Joachain - Physics of atoms and molecules

## 1 Atomi a molti elettroni

Nei sistemi a molte particelle tutte distinguibili tra loro l'hamiltoniana  $H = \sum_i H_i$  (somma delle hamiltoniane di singola particella) ha come autovalori le somme delle energie di singola particella e come autostati il prodotto dei singoli autostati:

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad : \quad E_n = \sum_i E_{n_i}, \quad |\psi_n\rangle = \prod_i u_{n_i}(\vec{x}_i) \\ \text{con } H_i|u_{n_i}\rangle = E_{n_i}|u_{n_i}\rangle$$

Se le particelle sono indistinguibili dobbiamo effettuare una scelta tra simmetria e antisimmetria della funzione d'onda rispetto allo scambio di due particelle (principio di indistinguibilità): la simmetria caratterizza i BOSONI (spin intero) mentre l'antisimmetria caratterizza i FERMIONI (spin semi-intero). Dovremo quindi costruire delle combinazioni lineari dei prodotti degli stati di singola particella per garantire questa condizione. Se il sistema è costituito da  $N$  particelle identiche e un autostato sia  $|\psi\rangle = u_{a_1}(\vec{x}_1) \cdot u_{a_2}(\vec{x}_2) \cdot \dots \cdot u_{a_N}(\vec{x}_N)$ ; lo stato vero sarà quindi ( $\pi$  o  $\sigma$  è una permutazione su  $\{a_1, \dots, a_N\}$ ):

- per i fermioni

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma} \text{sgn}(\sigma) [u_{\sigma(a_1)}(\vec{x}_1) \cdot \dots \cdot u_{\sigma(a_N)}(\vec{x}_N)]$$

(somma su tutte le permutazioni possibili)

$$\downarrow \\ (-1)^{\sigma}$$

$$\sigma = P$$

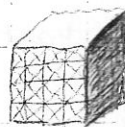
- per i bosoni:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma} u_{\sigma(a_1)}(\vec{x}_1) \cdot \dots \cdot u_{\sigma(a_N)}(\vec{x}_N)$$

Mel caso dei fermioni lo stato è scrivibile come il determinante di una matrice  $N \times N$  (DETERMINANTE DI SLATER):

$$|\psi\rangle = \det(u_{a_j}(\vec{x}_i)) \cdot \frac{1}{\sqrt{N!}}$$

Oss: Due particelle nello stesso stato significa avere due colonne uguali nella matrice, cioè avere determinante nullo  $\Rightarrow$  principio di esclusione di Pauli.



## 1.1 Atomo di elio

Il più semplice atomo a più elettroni è quello di He: 2 e<sup>-</sup>.

L'hamiltoniana è data dalla somma delle due hamiltoniane idrogenoidi di singola particella più il potenziale repulsivo e<sup>-</sup>-e<sup>-</sup>:

$$H = \underbrace{\frac{p_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}}_{H_{01}} + \underbrace{\frac{p_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}}_{H_{02}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}}_{H_{int}} \quad e_0 = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Poniamo passare nel sistema di riferimento

centrato nel centro di massa tramite il seguente cambio di coordinate:

in queste coordinate otteniamo un termine aggiuntivo proporzionale a  $-\frac{1}{M} \vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2$  che si può trascurare, poiché  $M \gg m$  (M massa dell'atomo).

Alla massa  $m$  dell'elettrone sostituiamo la massa ridotta  $\mu$  ( $\sim m$ , con errore  $\sim 10^{-3}$ )

$\Rightarrow H = H_1 + H_2 + H_{int}$  ( $H_1 = H_2$  formalmente: sono le hamiltoniane idrogenoidi di ciascun elettrone).

$H_0 = H_1 + H_2$  è l'hamiltoniana separata pienamente risolubile.

$$\begin{cases} \vec{r}_{cm} = \frac{m(\vec{r}_1 + \vec{r}_2) + m_n \cdot \vec{r}_n}{2m + m_n} \\ \vec{r}_1 = \vec{r}_1 - \vec{r}_{cm} \\ \vec{r}_2 = \vec{r}_2 - \vec{r}_{cm} \end{cases}$$

Poniamo pensare di trattare  $H_{int}$  come una perturbazione.

L'energia del sistema non perturbato è  $E^{(0)} = E_{n_1} + E_{n_2} = -Z^2 R_y \left( \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right)$ .

Per lo stato fondamentale si ha  $E_{g.s.}^{(0)} = -2Z^2 R_y \approx -108 \text{ eV}$  (per He)

Sperimentalmente invece si ha  $E_{g.s.} = \sim -78 \text{ eV}$ .

• Applichiamo la teoria delle perturbazioni non dip. dal tempo utilizzando come base le funzioni idrogenoidi:

$$u_{n\ell m_\ell m_s}(r, \theta, \phi) \propto r^l e^{-\frac{Z}{na_0}r} L_{n-l-1}^{\frac{2Z}{na_0}r} Y_{\ell m}(\theta, \phi) \chi_{m_s}$$

Nello stato fondamentale entrambi gli elettroni sono (più probabilmente) nello stato fondamentale per l'atomo idrogenoide,

cioè nell'orbitale  $1s$ :  $u_{1s} = u_{100 m_s} \propto \frac{1}{\sqrt{4\pi}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$ ; dobbiamo

combinare (per formare un autostato di  $H_0$  che sia antisimmetrico)

fare il determinante di Slater con le funzioni  $u_{1s}(\vec{r}_j) \cdot \begin{Bmatrix} \alpha(j) \\ \beta(j) \end{Bmatrix}$

( $\alpha \equiv \text{spin su}$ ,  $\beta \equiv \text{spin giù}$ ):

$$|\psi_{g.s.}^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} u_{1s}(\vec{r}_1)\alpha(1) & u_{1s}(\vec{r}_2)\alpha(2) \\ u_{1s}(\vec{r}_1)\beta(1) & u_{1s}(\vec{r}_2)\beta(2) \end{vmatrix} = u_{1s}(\vec{r}_1)u_{1s}(\vec{r}_2) \chi_{\text{sing}}$$

$$\text{con } \chi_{\text{sing}} = \frac{\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)}{\sqrt{2}} = |00\rangle \text{ (nella base dello spin tot.)}$$

La correzione al 1° ordine dell'energia dello stato fondamentale

è  $\delta E_{g.s.}^{(1)} = \langle \psi_{g.s.}^{(0)} | H_{int} | \psi_{g.s.}^{(0)} \rangle$ : si può interpretare

classicamente come l'energia elettrostatica data da due distribuzioni di carica sovrapposte  $\rho_j = e_0 |u_{1s}(\vec{r}_j)|^2$ .

$$\delta E_{g.s.}^{(1)} = \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 \frac{e_0^2 |u_{1s}(\vec{r}_1)|^2 |u_{1s}(\vec{r}_2)|^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \frac{5}{4} Z R_y$$

⇒ In prima approssimazione avremo quindi:

$$E \sim E_{g.s.}^{(0)} + \delta E_{g.s.}^{(1)} = -74,8 \text{ eV}$$

molto vicino al valore sperimentale.

● Cerchiamo un'approssimazione per l'energia dello stato fondamentale  $E_{gs}$  utilizzando il metodo variazionale, con funzioni di prova  $\psi_{1s}^{Z_{eff}}$  (funzioni idrogenoidi) avuti come parametro  $Z_{eff}$  (carica nucleare efficace): ciascun elettrone si muove, in prima approssimazione, in un campo centrale (appri. idrogenoide), ma parte della carica nucleare è schermata dalla carica dell'altro elettrone, "spalmata" attorno al nucleo. Ci si aspetta che il valore di  $Z_{eff}$  che minimizza  $\langle H \rangle_{Z_{eff}} = \frac{\langle \psi_{Z_{eff}} | H | \psi_{Z_{eff}} \rangle}{\langle \psi_{Z_{eff}} | \psi_{Z_{eff}} \rangle}$  sia leggermente  $< 2$  (per He; in generale vari di poco  $< Z$ )

$$\psi^{Z_{eff}} = u_{1s}^{Z_{eff}}(\vec{r}_1) u_{1s}^{Z_{eff}}(\vec{r}_2) \chi_{sing}, \text{ con } u_{1s}^{Z_{eff}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z_{eff}}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Z_{eff}}{a_0} r}$$

(in questo modo  $\langle \psi^{Z_{eff}} | \psi^{Z_{eff}} \rangle = 1$ )

$$\langle H \rangle_{Z_{eff}} = 2 \langle \psi^{Z_{eff}} | H_{el} | \psi^{Z_{eff}} \rangle + \langle \psi^{Z_{eff}} | H_{int} | \psi^{Z_{eff}} \rangle$$

$$2 \langle T \rangle_{Z_{eff}} + 2 \langle U \rangle_{Z_{eff}}$$

$$\left\langle \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right\rangle_{Z_{eff}} = \frac{5}{4} Z_{eff} R_y$$

dal th del viriale

$$2 \langle T \rangle = \langle \vec{r} \cdot \vec{\nabla} U \rangle$$

$$\text{con } U = -\frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\langle U \rangle = -Z Z_{eff} R_y$$

e in questo caso:

$$2 \langle T \rangle = \frac{Z_{eff} e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle \Rightarrow \langle T \rangle = Z_{eff}^2 R_y$$

$$\Rightarrow \langle H \rangle_{Z_{eff}} = \left( 2 Z_{eff}^2 - 4 Z_{eff} Z + \frac{5}{4} Z_{eff} \right) R_y$$

$$\frac{\partial \langle H \rangle_{Z_{eff}}}{\partial Z_{eff}} = 0 \Rightarrow Z_{eff} = Z - \frac{5}{16}$$

qui  $U$  è quello effettivo sentito dall'elettrone  $\Rightarrow$

con  $Z \rightarrow Z_{eff}$

e nel caso di He:  $Z_{eff} = \left( \frac{27}{16} \right) < 2$   
(vale in generale per tutti gli atomi idrogenoidi)

Con questo metodo  $E_{gs}^{Z_{eff}}(\text{He}) = -77,5 \text{ eV}$  (trovato appross. più ecceso)  
sperimentalmente  $E_{gs}(\text{He}) = -78,8 \text{ eV}$



Il primo livello eccitato per l'hamiltoniana  $H_0$ , invece, si avrà una combinazione dei prodotti  $u_{1s}(\vec{r}_1) u_{2s}(\vec{r}_2)$  in modo antisimmetrico; lo stato sarà una combinazione lineare di determinanti di Slater

	2s	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$
che sono:	1s	$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$

Le funzioni totalmente antisimmetriche in parte spaziale e parte di spin sono:  $|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_{1s}(\vec{r}_1) u_{2s}(\vec{r}_2) \pm u_{1s}(\vec{r}_2) u_{2s}(\vec{r}_1)] \cdot \begin{cases} \chi_{\text{sing}} \\ \chi_{\text{trip.}} \end{cases}$   
con

$$\chi_{\text{sing}} = \frac{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}}; \quad \chi_{\text{trip.}} = \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases}$$

L'hamiltoniana non dipende dallo spin e pertanto si hanno correlazioni all'energia che dipendono solo dalla simmetria/antisimmetria della parte spaziale della funzione d'onda. Al primo ordine della teoria delle perturbazioni si ha (nel primo livello eccitato):

$$\begin{aligned} \delta E_1^{(1)} &= \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \left| \frac{u_{1s}(\vec{r}_1) u_{2s}(\vec{r}_2) \pm u_{1s}(\vec{r}_2) u_{2s}(\vec{r}_1)}{\sqrt{2}} \right|^2 = \\ &= \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 \frac{(u_{1s}(\vec{r}_1) u_{2s}(\vec{r}_2))^2 + (u_{1s}(\vec{r}_2) u_{2s}(\vec{r}_1))^2}{2 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \pm \\ &\quad \pm \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 \frac{2 u_{1s}(\vec{r}_1) u_{2s}(\vec{r}_2) u_{1s}(\vec{r}_2) u_{2s}(\vec{r}_1)}{2 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \\ &= J \pm K \end{aligned}$$

$J$  è l'integrale diretto: classicamente interpretabile come l'energia potenziale elettrostatica di due "nuvole" elettroniche;

$K$  è l'integrale di scambio: nel caso di sistemi di particelle identiche compare dando conto della simmetria per scambio di due particelle; l'effetto, in questo caso, è uno splitting tra i livelli energetici tra stati di tripletto e stato di singoletto.

$$E_1 \simeq E_1^{(1)} = E_{1s}^{(0)} + E_{2s}^{(0)} + J \pm K \Rightarrow \Delta E = 2K$$

$$\begin{array}{l} \text{---} E_1^{(1)} \text{ (singoletto)} \rightarrow \text{paraelio} \\ \updownarrow 2K \\ \text{---} E_1^{(1)} \text{ (tripletto)} \rightarrow \text{ortoelio} \end{array}$$

Lo splitting tra i due livelli si può vedere come l'effetto di una hamiltoniana

$$\begin{aligned} \text{ma efficace spin-spin : } H_{\text{eff}} &= -\frac{K}{2} + \frac{2K}{\hbar^2} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \\ &= -\frac{K}{2} + \frac{K}{\hbar^2} (\vec{S}^2 - \vec{S}_1^2 - \vec{S}_2^2) \end{aligned}$$

È alla base dello studio del magnetismo nella materia; per gli elementi di tipo d c'è ferromagnetismo: le funzioni d'onda sono molto più localizzate  $\Rightarrow K$  molto maggiore  $\Rightarrow$  maggiore la forza che tende ad allineare gli spin.

## 1.2. Teoria di Hartree-Fock - Metodo di auto consistenza

In atomi a molti elettroni il potenziale su ogni singolo elettrone è dato dal potenziale dovuto al nucleo più quello dovuto a tutti gli altri elettroni  $\Rightarrow$  per risolvere il potenziale a cui è sottoposto ogni elettrone dovremmo conoscere tutte le funzioni d'onda di singola particella: con questo punto di partenza si può costruire un set di equazioni (quante sono le particelle, i.e. gli elettroni) autoconsistenti.

Potremmo pensare di risolvere un'equazione di Schrödinger di singola particella:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + V_{H_i}(\vec{r}_i) \right] u_i(\vec{r}_i) = E_i u_i(\vec{r}_i)$$

dove  $V_H(\vec{r}_i)$  è il potenziale di Hartree ed è il potenziale elettrostatico di una nuvola elettronica di densità  $\rho(\vec{r}) = e \sum_{j \neq i} |u_j(\vec{r}_j)|^2$

$$\Rightarrow V_H(\vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{dipende dalle soluzioni})$$

Questa equazione di Schrödinger è l'EQUAZIONE DI HARTREE.

Se diciamo  $\Phi_H = u_\alpha \cdot u_\beta \cdot \dots \cdot u_\nu$  (prodotto degli orbitali di singola particella, poniamo utilizzare  $\Phi_H$  come funzioni di prova per risolvere l'equazione di Hartree con il metodo variazionale:

$\Phi_H$  però non soddisfa la proprietà (richiesta dal principio di Pauli) di antisimmetria nello scambio di due elettroni.

Dobbiamo costruire un'altra equazione che ne tenga conto. La "vera" (se consideriamo solo le interazioni coulombiane) hamiltoniana è

$$H = \sum_i h_i + \sum_{i \neq j} V_{ij} = H_1 + H_2$$

in cui  $h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$  sono le hamiltoniane di singole particella per atomo idrogenoide e  $V_{ij} = V_{ji} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  è la correzione al potenziale.

Imponiamo ora che la soluzione sia un determinante di Slater delle funzioni d'onda  $u_\alpha, u_\beta, \dots, u_\nu$  di orbitale atomico idrogenoide (in cui  $\alpha, \beta, \dots, \nu$  rappresentano ciascuno una quadrupla -diversa- di numeri quantici  $n, l, m_l, m_s$ ), con

$$\langle u_\alpha | u_\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta} :$$

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma} (-1)^{\sigma} \underbrace{(u_{\sigma(\alpha)}(1) \cdot u_{\sigma(\beta)}(2) \cdot \dots \cdot u_{\sigma(\nu)}(N))}_{\sigma |\Phi_H\rangle} = \sqrt{N!} A |\Phi_H\rangle$$

dove con  $A$  s'intende l'operatore (proiettore) di ANTISIMMETRIZZAZIONE

$$A = \sum_{\sigma} \frac{(-1)^{\sigma}}{N!} \sigma \quad (\text{somma su tutte le permutazioni di } N \text{ indici})$$

( $\sigma \equiv$  permutazione degli  $N$  indici). In quanto proiettore  $A^2 = A$ .

A questo punto dobbiamo valutare  $E[\Psi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle =$   
 $= \langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle + \langle \Psi | H_2 | \Psi \rangle$

⌈ oss: Sia  $H_1$  che  $H_2$  sono invarianti per inversione delle  
 coordinate degli elettroni; formalmente  $[A, H_1] = [A, H_2] = 0$  ⌋

- $$\begin{aligned} \langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle &= N! \langle \Phi_H | A^\dagger H_1 A | \Phi_H \rangle = N! \langle \Phi_H | A H_1 A | \Phi_H \rangle = \\ &= N! \langle \Phi_H | H_1 A^2 | \Phi_H \rangle = N! \langle \Phi_H | H_1 A | \Phi_H \rangle = \\ &= \sum_{i, \sigma} (-1)^\sigma \underbrace{\langle \Phi_H | h_i \sigma | \Phi_H \rangle}_{\substack{\neq 0 \text{ solo se } \sigma = \uparrow}} = \sum_{\lambda} \langle u_{\lambda}(i) | h_i | u_{\lambda}(i) \rangle = \\ &= \sum_{\lambda} I_{\lambda} \quad (\text{dove } I_{\lambda} \text{ è l'energia dell'elettrone sull'orbitale } u_{\lambda} \text{ nell'atomo idrogenoide}). \end{aligned}$$

- $$\begin{aligned} \langle \Psi | H_2 | \Psi \rangle &= N! \langle \Phi_H | A^\dagger H_2 A | \Phi_H \rangle = \dots = N! \langle \Phi_H | H_2 A | \Phi_H \rangle = \\ &= \sum_{i < j} \sum_{\sigma} (-1)^\sigma \underbrace{\langle \Phi_H | V_{ij} \sigma | \Phi_H \rangle}_{\neq 0 \text{ solo se } \sigma = \uparrow \vee \{\sigma(i)=\downarrow \wedge \sigma(j)=\uparrow\}} = \\ &= \sum_{i < j} \langle \Phi_H | V_{ij} (1 - \sigma_{ij}) | \Phi_H \rangle = \\ & \quad (\text{che equivale a sommare su tutte le coppie di orbitali } u_{\lambda} \text{ e } u_{\mu} \text{ occupati da due soli elettroni}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu} \left\{ \langle u_{\lambda}(i) u_{\mu}(j) | V_{ij} | u_{\lambda}(i) u_{\mu}(j) \rangle - \right. \\ & \quad \left. - \langle u_{\lambda}(i) u_{\mu}(j) | V_{ij} | u_{\mu}(i) u_{\lambda}(j) \rangle \right\} = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu} \{ J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu} \} \end{aligned}$$

integrale (Coulombiano) DIRETTO
integrale di SCAMBIO
oggetti simmetrici nello scambio di  $\lambda$  e  $\mu$

Il funzionale  $E[\Psi]$  sarà quindi:

$$E[\Psi] = \sum_{\lambda} I_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu} \{ J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu} \}$$



Ora cerchiamo un'approssimazione (per eccellenza) dell'energia di stato fondamentale con il metodo variazionale: dobbiamo minimizzare il funzionale  $E[\psi]$  con il vincolo che gli orbitali  $u_\alpha, u_\beta, \dots, u_\nu$  siano tutti ortogonali tra loro; applichiamo quindi il metodo dei moltiplicatori di Lagrange:

$$E \text{ minimo con vincolo } \langle u_\alpha | u_{\alpha'} \rangle = \delta_{\alpha\alpha'} \quad \forall \alpha, \alpha'$$

$$\Rightarrow \delta \left\{ E - \sum_{\alpha, \alpha'} \Lambda_{\alpha\alpha'} (\langle u_\alpha | u_{\alpha'} \rangle - \delta_{\alpha\alpha'}) \right\} = 0$$

Se  $f(\vec{r})$  è una funzione e  $W$  è un funzionale di  $f$ , la DERIVATA FUNZIONALE (i.e. la variazione di  $W$  al variare di  $f$  nello spazio a cui appartiene) è

$$\frac{\delta W[f(\vec{r})]}{\delta f(\vec{r})} \equiv \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{W[f(\vec{r}) + \varepsilon \delta(\vec{r} - \vec{r}')] - W[f(\vec{r})]}{\varepsilon}$$

Nel nostro caso avremo

$$\begin{aligned} \frac{\delta E}{\delta u_\alpha^*(\vec{r})} &= \Lambda_{\alpha\alpha'} \frac{\delta \langle u_\alpha | u_{\alpha'} \rangle}{\delta u_\alpha^*(\vec{r})} = \\ &= \frac{\Lambda_{\alpha\alpha'}}{\varepsilon} \left\{ \int d^3\vec{r}' (u_\alpha^*(\vec{r}') + \varepsilon \delta(\vec{r} - \vec{r}')) u_{\alpha'}(\vec{r}') - \int d^3\vec{r}' u_\alpha^* u_{\alpha'} \right\} = \\ &= \frac{\Lambda_{\alpha\alpha'}}{\varepsilon} \int d^3\vec{r}' \delta(\vec{r} - \vec{r}') u_{\alpha'}(\vec{r}') = \Lambda_{\alpha\alpha'} u_{\alpha'}(\vec{r}) \end{aligned}$$

Oss: I moltiplicatori di Lagrange  $\Lambda_{\alpha\alpha'}$  sono tali che  $\Lambda_{\alpha\alpha'} = \Lambda_{\alpha'\alpha}^*$ , i.e. si possono pensare come elementi di matrice hermitiana  $\Rightarrow$  diagonalizzabile con una matrice unitaria  $U$ . Inoltre il funzionale  $E[\psi]$  è invariante per trasformazioni unitarie degli orbitali  $u_r$ ; pertanto si può scegliere "arbitrariamente"  $U \Rightarrow$  la scegliamo tale da diagonalizzare  $\bar{\Lambda}$ .

Con un'opportuna scelta di  $U$ , quindi, le nostre equazioni saranno:

$$\frac{\delta E}{\delta u_\alpha^*(\vec{r})} = E_\alpha u_\alpha(\vec{r})$$

Li otteniamo (vedere § 2.8, da p. 130 Bransden-Joachain)

N equazioni:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] u_\lambda(q_i) + \left[ \sum_\mu \int dq_j u_\mu^*(q_j) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} u_\mu(q_j) \right] u_\lambda(q_i) - \sum_\mu \left[ \int dq_j u_\mu^*(q_j) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} u_\lambda(q_j) \right] u_\mu(q_i) = E_\lambda u_\lambda(q_i)$$

$\int dq_j \equiv \int d^3\vec{x}_j \sum_{m_s^{(j)}}$  (integrazione sulle coordinate spaziali e somma su quelle di spin)  $\Rightarrow$  le equazioni diventano:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] u_\lambda(\vec{x}_i) + \left[ \sum_\mu \int d^3\vec{x}_j u_\mu^*(\vec{x}_j) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} u_\mu(\vec{x}_j) \right] u_\lambda(\vec{x}_i) - \sum_\mu \left[ \int d^3\vec{x}_j u_\mu^*(\vec{x}_j) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} u_\lambda(\vec{x}_j) \right] \delta_{m_s^\lambda m_s^\mu} u_\mu(\vec{x}_i) = E_\lambda u_\lambda(\vec{x}_i)$$

$\lambda, \mu = \alpha, \beta, \dots, \nu$ ; questo set di equazioni è noto come EQUAZIONI DI HARTREE-FOCK.

Poniamo forse qualche ridefinizione:

- $V_\mu^H(\vec{x}_i) f(\vec{x}_i) = \left[ \int d^3\vec{x} u_\mu(\vec{x}) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{x} - \vec{x}_i|} u_\mu(\vec{x}) \right] f(\vec{x}_i)$  ;  $V_H(\vec{x}_i) = \sum_\mu V_\mu^H(\vec{x}_i)$   
(potenziale di Hartree, già incontrato)

- $V_\mu^F(\vec{x}_i) f(\vec{x}_i) = \left[ \int d^3\vec{x} u_\mu^*(\vec{x}) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{x} - \vec{x}_i|} f(\vec{x}) \right] u_\mu(\vec{x}_i)$  ;  $V_F(\vec{x}_i) = \sum_\mu V_\mu^F(\vec{x}_i)$   
(POTENZIALE DI FOCK)

Il vero potenziale di Fock si può avere però anche dal n° quantico di spin associato a  $u_\mu$

$$\Rightarrow V_\mu^F(q_i) u_\lambda(q_i) = \delta_{m_s^\mu m_s^\lambda} V_\mu^F(\vec{x}_i) u_\lambda(\vec{x}_i) \chi_{m_s^\mu}$$

$$\Rightarrow V_F(q_i) = \sum_{\mu} V_{\mu}^F(q_i)$$

In forma più compatta, e usando  $e^2 = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0}$ , le equazioni di Hartree-Fock sono:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \underbrace{\frac{Ze^2}{r_i} + V_H(\vec{r}_i) - V_F(q_i)}_{V(q_i)} \right] u_{\lambda}(q_i) = E_{\lambda} u_{\lambda}(q_i)$$

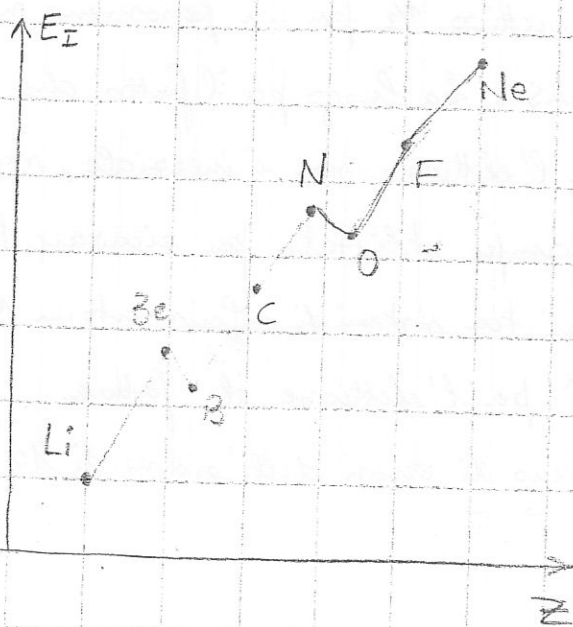
L'energia  $E_{\lambda}$ , formalmente un moltiplicatore di Lagrange, è approssimativamente l'energia di ionizzazione per l'elettone  $\lambda$ , cioè l'energia da fornire per togliere un'elettone (degli  $N$ ) dall'orbitale  $u_{\lambda}$ :

$$E_N - E_{N-1} = I_{\lambda} + \sum_{\mu} \{J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}\} = E_{\lambda}$$

(risultato noto come **TEOREMA DI KOOPMANS**)

$E_{\lambda}$  non è esattamente l'energia di ionizzazione, poiché una volta sottratto l'elettone  $\lambda$ , i restanti si riorganizzano in diversi orbitali.

Ecco uno schema per l'energia di ionizzazione (prima) per gli elementi da Li a Ne



Generalmente, avanzando nel periodo l'energia di 1<sup>a</sup> ionizzazione sale. Eccezioni:

- Be - B: passaggio da 2s a 2p  
 $\Rightarrow e^-$  aggiunto ad un orbitale ad energia più alta
- N - O: aggiunto  $e^-$  con spin anti-parallello agli altri nella subshell: maggiore repulsione coulombiana.

### 4.3. Accoppiamento Spin-Orbita

Per via del suo stesso moto l'elettone in "orbita" attorno al nucleo risente di un campo magnetico  $\vec{B}'$ . Nel sistema di riferimento in cui è fermo l'elettone vede il nucleo muoversi di moto "circolare" attorno a sé costituendo una spirale di un certo momento magnetico. Dalla legge di trasformazione dei campi abbiamo  $\vec{B}' = \vec{B} + \frac{\vec{v}}{c^2} \times \vec{E} = \frac{1}{c^2} \vec{v} \times \vec{E}$  ( $\vec{B} = 0$ , poiché non c'è un campo magnetico che agisce sull'elettone nel sistema in cui il nucleo è fermo). Pertanto:

$$\vec{B}' = \frac{1}{c^2} \vec{v} \times \vec{E} = \frac{1}{c^2} \vec{v} \times \frac{\vec{\nabla} V}{(-e_0)} = -\frac{1}{e_0 c^2} \frac{\partial V}{\partial r} \vec{v} \times \frac{\vec{r}}{r} = \frac{1}{m_0 c^2} \frac{\partial V}{\partial r} \vec{L}$$

Se  $\vec{\mu}_s$  è il momento magnetico legato allo spin dell'elettone, l'hamiltoniana di interazione spin-orbita è data da

$$H_{so} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}', \quad \text{con} \quad \vec{\mu}_s = -\frac{g_m e_0}{2m} \vec{S}$$

$$\Rightarrow H_{so} = + \frac{g_m}{2m^2 c^2} \frac{\partial V}{\partial r} \vec{L} \cdot \vec{S} \left( \times \frac{1}{2} \right)$$

$$\text{Per l'atomo idrogenoide si ha: } H_{so} = \frac{g_m e_0^2 Z}{8\pi \epsilon_0 m^2 c^2 r^3} \vec{L} \cdot \vec{S} \left( \times \frac{1}{2} \right)$$

Dim: viene aggiunto un fattore correttivo  $1/2$  per un fenomeno noto come PRECESSIONE DI THOMAS: ha luogo per il fatto che il sistema di riferimento solidale con l'elettone non è inerziale, ma la legge di trasformazione dei campi utilizzata per ricavare  $H_{so}$  è valida solo per trasformazioni tra sistemi di riferimento in moto uniforme reciproco. Poiché per l'elettone il fattore giramagnetico è  $g_m = 2$  (a meno di errori dell'ordine di  $10^{-3}$ ) si ha

$$H_{so} = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{\partial V}{\partial r} \vec{L} \cdot \vec{S}$$



Nell'approssimazione di potenziale centrale (i.e. in cui ogni elettrone si muove in un potenziale idrogenoide)

$$\frac{1}{n^3} \approx \frac{Z^3}{a_0^3} \Rightarrow H_{so} \sim Z^4$$

quindi l'effetto di interazione spin-orbita è più importante per gli atomi pesanti che non per quelli leggeri.

La "vera" hamiltoniana del sistema sarà la somma delle hamiltoniane idrogenoidi più le correzioni date dall'effetto spin-orbita e dalla repulsione elettrone-elettrone.

Nello schema di Hartree poniamo scrivere un'equazione che tenga conto dello spin-orbita (eq. di singola particella):

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_H(\vec{r}_i) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \underbrace{f(\vec{r}_i) \vec{S}_i \cdot \vec{L}_i}_{H_{so} \text{ di singola particella}} \right) u(\vec{r}_i) = E u(\vec{r}_i)$$

in cui nella  $f(\vec{r})$  è contenuto il potenziale totale sull' $i$ -esimo elettrone (nucleo + elettroni restanti).

Visto l'andamento di  $H_{so}$  in relazione a  $Z$  si hanno due casi limite:

- atomi molto leggeri ( $Z$  piccolo - medio,  $\lesssim 40$ ) - prevale la correzione data dall'interazione con gli altri elettroni (si parla di L-S coupling (o di Russell-Saunders));
- atomi molto pesanti ( $Z$  molto grande,  $\gtrsim$  ) - la correzione maggiore è quella dello spin-orbita (si parla di J-J coupling).

Prima di vedere come trattare i due casi vediamo come denominare gli stati del sistema (SIMBOLI DI TERMINE).

Nel caso degli stati di singole particella gli orbitali sono completamente descritti dai numeri quantici  $n, l, m_l, m_s$  (per un sistema a campo centrale). Per atomi a più elettroni è conveniente passare nella base del momento angolare orbitale totale e dello spin totale, i.e.

$\{l_i, m_{l_i}, m_{s_i}, i=1, \dots, N\} \mapsto L, S, M_L, M_S$   
(in cui valgono, per  $L, S$ , le regole di composizione dei momenti angolari). Scriviamo gli stati con  $L$  ed  $S$  finati con i simboli

in cui  $L = \begin{matrix} 0 \\ \downarrow \\ S \end{matrix}, \begin{matrix} 1 \\ \downarrow \\ P \end{matrix}, \begin{matrix} 2 \\ \downarrow \\ D \end{matrix}, \begin{matrix} 3 \\ \downarrow \\ F \end{matrix}, \begin{matrix} 4 \\ \downarrow \\ G \end{matrix}, \dots$

e l'apice è l'ordine di degenerazione per i valori di  $M_S$  compatibili con  $S$ :  $|M_S| \leq S \Rightarrow 2S+1$  valori.

In più si può aggiungere un pedice a destra del simbolo di termine ad indicare il valore del momento angolare totale  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = \sum_i \vec{L}_i + \vec{S}_i$  ( $|L-S| \leq J \leq L+S$ ).

Es: lo stato con  $L=2, S=1, J=2$  si scrive  ${}^3D_2$ .

### 1.3.1 - LS Coupling

L'hamiltoniana del sistema, nello schema Russell-Saunders, si può bene approssimare con l'hamiltoniana della teoria di Hartree-Fock (solo interazioni coulombiane); nonostante la scelta di un determinante di Slater come soluzione di prova imponga un accoppiamento tra spin e coordinate spaziali, tale hamiltoniana commuta con  $\vec{S}$  (spin totale); inoltre essa commuta con  $\vec{L}$  e  $\vec{J}$ .

Come base di autostati possiamo scegliere quelli etichettati dai numeri quantici  $L, S, M_L, M_S$ , oppure quelli descritti da  $L, S, J, M_J$ .

Lo splitting tra i livelli energetici che si ottiene aggiungendo la perturbazione dell'interazione coulombiana residua tra gli elettroni dipende dai valori di  $L$  ed  $S$ , i.e. dai simboli di termine. Ogni nuovo livello energetico avrà degenerazione  $(2L+1)(2S+1)$ , corrispondente alle diverse scelte di  $M_L$  e  $M_S$  da cui l'energia non dipende.

Prima di vedere come siano disposti i livelli a ricche del simbolo di termine corrispondente, vediamo come si splittano questi livelli con l'aggiunta dell'interazione spin-orbita. Si può dimostrare che

$$H_{so} = \sum_i f_i(\vec{r}_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i = A \vec{L} \cdot \vec{S}$$

i.e. l'hamiltoniana di spin-orbita a molti elettroni si pone uguale come l'hamiltoniana spin-orbita per un atomo idrogenoide, in cui si ha  $\vec{L}$  ed  $\vec{S}$  mom. angolare orbitale e spin totali.

La costante  $A$  è una funzione degli orbitali di singola particella occupati (i.e. dipende da  $l_i, n_i, m_{l_i}, m_{s_i}$ )  $\Rightarrow$  è ben determinata per una data configurazione elettronica.

È conveniente passare nella base  $|L, S, J, M_J\rangle$ :

$$\begin{aligned} \langle \gamma L S J M_J | H_{so} | \gamma L S J M_J \rangle &= A \langle \gamma L S J M_J | \vec{L} \cdot \vec{S} | \gamma L S J M_J \rangle = \\ &= \frac{A}{2} \langle \gamma L S J M_J | (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) | \gamma L S J M_J \rangle = \end{aligned}$$

$$= \frac{\bar{A}}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (\bar{A} = A \hbar^2)$$

( $\gamma$  rappresenta un set di numeri quantici di singola particella)

Solo alcune eccezioni, nell'accoppiamento L-S (Russell-Saunders) valgono le seguenti regole empiriche (REGOLE DI HUND) per la determinazione dello stato fondamentale:

- 1 - lo stato a minore energia ha il valore di S massimo;
- 2 - per un dato valore di S lo stato a minore energia è quello con L massimo;
- 3 - per S ed L fissati lo stato a minore energia dipende dal valore di A, i.e. dall'occupazione degli orbitali di singola particella, e per
  - subshell meno che semipiena si minimizza  $J$  ( $A > 0$ , generalmente);
  - subshell più che semipiena si massimizza  $J$  ( $A < 0$ )

Il problema quindi è trovare, per una data configurazione elettronica, tutti i possibili simboli di termine (i.e. tutti i possibili valori di L, S, J) che siano compatibili con il principio di esclusione di Pauli (vedi Bransden-Joachain, da p. 406).

Si può capire intuitivamente il motivo delle prime due regole di Hund:

1. particelle con spin parallelo tendono a distanziarsi maggiormente che non nel caso di spin antiparalleli  $\Rightarrow$  minore repulsione coulombiana

2.



### 1.3.2 - j-j coupling

L'hamiltoniana nello schema di Hartree, per singola particella è  
la cui  $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + f_i(\vec{r}_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i + V_H(\vec{r}_i)$  ;  
per  $Z$  grande il termine di spin orbita  $H_{so}$  è più importante del  
potenziale coulombiano residuo  $V_H(\vec{r}_i) \Rightarrow$  diagonalizziamo  $H$  trascurando  
 $V_H$  e poi trattiamo  $V_H$  come piccola perturbazione.

Il primo passo sarà prendere come base quella del momento  
angolare totale di singola particella :  $|n_i, l_i, j_i, m_{j_i}\rangle$  ; i valori di  
 $j$  (di singola particella) saranno : -  $l=0 \Rightarrow j=\frac{1}{2}$  , -  $l \neq 0 \Rightarrow j=l \pm \frac{1}{2}$ .  
( $s_i = \frac{1}{2}$  t.i.). Gli stati a energia più bassa saranno sempre  
quelli con  $j$  minori.

Una volta determinata la gerarchia dei livelli al variare  
dei  $j_i$ , introduciamo la perturbazione coulombiana: ~~la degenerazione~~  
per  $J$  (totale) viene rotta (Come? Energia aumenta  
al crescere di  $J$  per subshell meno che riempiana e  
viceversa per shell più che riempiana?)

## 1.4. Interazione con il campo elettromagnetico

L'hamiltoniana di interazione con un campo elettromagnetico si può esprimere in termini dei potenziali scalare  $\phi$  e vettore  $\vec{A}$ ; essi non sono univocamente determinati, e nel gauge di Coulomb ( $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ ) e con una trasformazione in cui  $\phi = 0$

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{2m} [\vec{p} - q\vec{A}]^2 = \frac{1}{2m} [-i\hbar\vec{\nabla} - q\vec{A}]^2$$

(per una carica  $q$  in campo elettromagnetico). L'interazione con il campo elettromagnetico lega tra loro stati ad energie diverse; in approssimazione di dipolo elettrico valgono le seguenti **REGOLE DI SELEZIONE** (i.e. la radiazione in appr. di dipolo accoppia stati tali che):

$$\Delta l = \pm 1 \quad (\text{di singola particella})$$

$$\Delta L = 0, \pm 1$$

$$\Delta S = 0 \quad (\text{lo spin totale si conserva})$$

$$\Rightarrow \Delta J = 0, \pm 1 \Rightarrow \Delta M_J = 0, \pm 1$$

Nel caso di accoppiamento  $J-J$  c'è una regola di selezione sul momento angolare totale di singola particella:  $\Delta J = 0, \pm 1$ ?

### 1.4.1. Sezione d'urto

Una misura della "probabilità" con cui l'interazione elettromagnetica lega due stati del sistema è la sezione d'urto, definita come  $\sigma$ :

$$I \cdot \sigma = P_{\text{assorbita}} = \hbar \omega_{fi} R_{i \rightarrow f}$$

in cui  $I$  è l'intensità della radiazione incidente,  $\hbar \omega_{fi}$  è la differenza (salto) di energia tra stato finale ed iniziale e  $R_{i \rightarrow f}$  è il rate (probabilità nell'unità di tempo) di transizione dallo stato  $|i\rangle$  allo stato  $|f\rangle$  e, in approssimazione di dipolo, dalla regola d'oro di Fermi, risulta

$$R_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \epsilon_0^2 |\langle i | \vec{r} \cdot \vec{E} | f \rangle|^2 \cdot E_0^2 \delta(\omega - \omega_{fi})$$

dove  $\omega$  è la frequenza della radiazione incidente e si può scrivere anche  $E_0^2 = I / 2\epsilon_0 c$  ( $E_0$  = ampiezza del campo elettrico ed  $\vec{E}$  di direzione di polarizzazione).

La sezione d'urto ha le dimensioni di un'area, per cui è definita. Sperimentalmente può essere misurata nel processo di assorbimento di un'onda elettromagnetica da parte di un bersaglio di noto spessore  $x$  e densità di atomi  $\rho$ . Se  $I_0$  è l'intensità dell'onda prima di incontrare il campione e  $I$  è quella in un punto "al centro" del campione (di area  $A$ ), la potenza assorbita in un tratto  $dx$  del campione è

$$I \sigma \cdot dx = I \sigma \rho A dx = -dI \cdot A$$

$$\Rightarrow I(x) = I_0 e^{-\sigma \rho x}$$

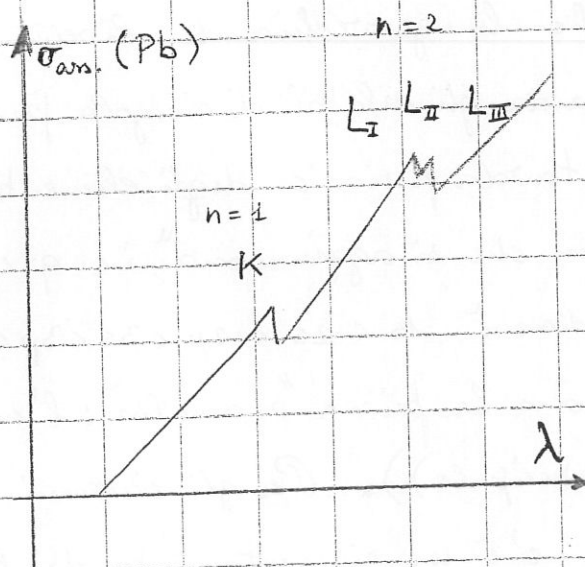
#### 1.4.2 - Spettri a raggi X

Prima cosa da dire è che la gerarchia dei livelli energetici atomici (per quanto riguarda gli orbitali di singola particella) che dà la struttura alla tavola periodica degli elementi riguarda solo "gli ultimi elettroni che si aggiungono", i.e. quelli degli stati di valenza. L'ordine è  $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p \dots$  (già qui incontriamo la prima "anomalia": l'energia non cresce con  $n$  (# quantum principale)). Per gli elettroni che appartengono a shell chiuse c'è un riassetto dei livelli energetici, per cui l'energia degli orbitali cresce con  $n$ , come nel modello idrogenoide: effettivamente gli elettroni profondi si muovono in un potenziale in buona approssimazione sferico.

Per capire quali sono i livelli energetici per gli elettroni profondi studiamo lo spettro di FLUORESCENZA: con un fascio di elettroni molto energetici si può espellere un elettrone profondo dall'atomo, creando una buca; gli elettroni delle shell più alte cadono nell'orbitale lasciato vuoto emettendo radiazione elettromagnetica. La lunghezza d'onda è dell'ordine dell'Å  $\Rightarrow$  raggi X. Lo spettro di fluorescenza è ben descritto dal modello idrogenoide: 
$$E_n = - \frac{(Z - \sigma_n)^2}{n^2} R_y$$

Si immagina che l'effetto degli altri elettroni sia quello di schermare la carica nucleare dell'elettrone che stiamo considerando: il "difetto di carica" nucleare che l'elettrone sperimenta è  $\sigma_n$ , dipendente dalla shell (dal n° quantico principale).

I livelli energetici degli elettroni profondi si possono determinare dallo spettro di assorbimento di radiazione molto energetica (raggi X). L'andamento è quello del grafico:



I picchi corrispondono alle lunghezze d'onda appena necessarie per estrarre un elettrone da una particolare shell. Aumentando l'energia (diminuendo  $\lambda$ ) la sezione d'urto diminuisce spostandosi dal picco: questo perché gli stati che l'interazione elettromagnetica lega sono sempre meno sovrapposti.

Per le shell con diversi valori possibili di  $l$  esistono più picchi ravvicinati: sono dovuti allo spin orbitale l'effetto del quale è molto evidente poiché gli elettroni molto profondi "vedono il nucleo quasi nudo".



### 1.4.3 Effetto Zeeman

Ci si chiede quali siano i livelli energetici di un atomo a molti elettroni posto in un campo magnetico costante. Poniamo dunque il problema in due limiti opposti: campo esterno molto più intenso del campo magnetico interno (dovuto a spin orbita, o spin-spin) - eff. Zeeman normale - o al contrario campo esterno "molto debole" - eff. Zeeman anormale.

Supponiamo che il campo magnetico esterno sia  $\vec{B} = B \cdot \hat{e}_z \Rightarrow$  l'hamiltoniana di interazione con  $\vec{B}$  è  $H_z = -\vec{\mu}_S \cdot \vec{B} - \vec{\mu}_L \cdot \vec{B} =$   
 $= \frac{e_0}{2m} (2\vec{S} + \vec{L}) \cdot \vec{B}$  (per la singola particella). Se viene trascurato il contributo dello spin del nucleo (poiché questo ha momento magnetico molto piccolo, data la massa molto maggiore di quella dell'elettrone), l'hamiltoniana Zeeman totale è la somma delle  $H_z$  (dei soli elettroni), quindi

$$H_z = \frac{e_0}{2m} (2\vec{S} + \vec{L}) \cdot \vec{B} = \frac{e_0 B}{2m} (L_z + 2S_z) =$$

$$= \frac{e_0 B}{2m} (J_z + S_z) = \frac{\mu_B}{\hbar} B (J_z + S_z)$$

(con  $\vec{S}$ ,  $\vec{L}$  e  $\vec{J}$  totali). Trascurando l'interazione coulombiana fra elettroni  $H = H_0 + H_{SO} + H_z$ , con  $H_0$  hamiltoniana approssimata a campo centrale.

#### Effetto Zeeman normale

Per  $\vec{B}$  molto intenso (ordine di diversi T)  $|H_z| \gg |H_{SO}|$  e possiamo pertanto risolvere in buona approssimazione

$$H \approx H_0 + H_z$$

Possiamo scegliere (ed è conveniente) come base di autostati di  $H_0$  i  $|nLSM_LM_S\rangle$ : infatti, la connessione al primo ordine all'energia è

$$\begin{aligned} \delta E_{\gamma L S M_L M_S}^{(1)} &= \langle \gamma L S M_L M_S | \frac{\mu_B B}{\hbar} (L_z + 2S_z) | \gamma L S M_L M_S \rangle = \\ &= \frac{\mu_B B}{\hbar} \cdot \hbar (M_L + 2M_S) \end{aligned}$$

(gli autostati di  $H_0$  sono autostati anche di  $H_0 + H_Z$ , con questa scelta di base) Oss: effetto Zeeman normale si verifica per campi relativamente bassi per gli atomi leggeri (L-S coupling) in cui l'interazione spin-orbita è molto più debole dell'interazione coulombiana tra elettroni.

### Effetto Zeeman anomalo

Nel caso di campi molto più piccoli  $|H_Z| \ll |H_{SO}|$  (specialmente nel caso di J-J coupling, i.e. per atomi molto pesanti)  $\Rightarrow$  scegliamo di diagonalizzare  $H_0 + H_{SO}$  per prima cosa: la base di autostati sarà  $|\gamma L S J M_J\rangle$ ; in secondo luogo cerchiamo la correzione all'energia al primo ordine dovuta alla perturbazione  $H_Z$

$$\begin{aligned} \delta E_{\gamma L S J M_J}^{(1)} &= \langle \gamma L S J M_J | \frac{\mu_B B}{\hbar} (J_z + S_z) | \gamma L S J M_J \rangle = \\ &= \frac{\mu_B B}{\hbar} \left[ M_J + \langle S_z \rangle_{\gamma L S J M_J} \right] = \text{(per il th. di Wigner-Eckart)} \\ &= \frac{\mu_B B}{\hbar} \left[ M_J \hbar + \frac{\langle \vec{J} \cdot \vec{S} \rangle \langle J_z \rangle}{\langle J^2 \rangle} \right] = \\ &= \mu_B B M_J \left[ 1 + \frac{\langle \vec{S}^2 \rangle + \langle \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle}{\langle J^2 \rangle} \right] = \\ &= \mu_B B M_J \left[ 1 + \frac{\langle J^2 \rangle + \langle S^2 \rangle - \langle L^2 \rangle}{2 \langle J^2 \rangle} \right] = \\ &= \mu_B B M_J \left[ 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right] = \\ &= \mu_B B g_L \cdot M_J \end{aligned}$$

$g_L = \text{fattore giro magnetico di Landé}$

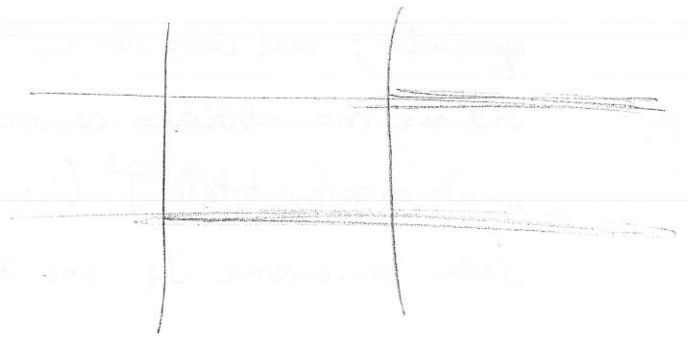
Oss: le correzioni dipenderanno dai numeri quantici  $J, M_J$ , in generale; nel caso in cui  $L=S$  (es. uno stato  $^3P$ ), al primo ordine non abbiamo correzioni all'energia che dipendano dal momento angolare totale  $\vec{J}^2$  (i.e. dal n° quantico  $J$ ): dipenderanno solo dalle proiezioni  $J_z$ , cioè da  $M_J$ .

$$(x+4)$$

$$(x-4)(x+2) > 0$$

1<sup>st</sup> factor  $x > 4$

2<sup>nd</sup> factor  $x > -2$





$H = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$  
 $\hat{H}_1 = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} \right)$ 
 
 $\hat{H}_2 = \sum_{i,j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}$

$E_0 \leq E[\Phi] = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$

con  $\Phi$  funzione di prova normalizzata che nel metodo Hartree Fock è un det di Slater

$$\Phi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} u_\alpha(q_1) & \dots & u_\alpha(q_1) \\ u_\alpha(q_N) & \dots & u_\alpha(q_N) \end{bmatrix}$$

$\alpha, \beta, \dots, \nu$  rappresentano ciascuno un set di numeri quantici (o l m e m<sub>s</sub>) e richiediamo  $\langle \mu_\mu | \mu_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu} = 1$   $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$

Possiamo rinverire il determinante di Slater

$$\Phi(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) \dots = \sqrt{N!} \Lambda \Phi_H$$

con  $\Phi_H = u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) \dots u_\nu(q_N)$

$$\Lambda = \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^P P \quad \Lambda^\dagger = \Lambda \quad \Lambda^2 = \Lambda$$

$\Lambda$  è un proiettore, è hermitiano e idempotente.

$[H_1, \Lambda] = [H_2, \Lambda] = 0$  Vogliamo calcolare  $E[\Phi] = \langle \Phi | H_1 | \Phi \rangle + \langle \Phi | H_2 | \Phi \rangle$

$\langle \Phi | H_1 | \Phi \rangle = \langle \Phi_H | \Lambda H_1 \Lambda | \Phi_H \rangle N! = \langle \Phi_H | H_1 \Lambda^2 | \Phi_H \rangle$  idempotenti

$= \langle \Phi_H | H_1 \Lambda | \Phi_H \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_P (-1)^P \langle \Phi_H | h_i P | \Phi_H \rangle$  sopprimiamo solo permutazioni nulle

$= \sum_{i=1}^N \langle \Phi_H | h_i | \Phi_H \rangle = \sum_{\lambda} \langle u_\lambda(i) | h_i | u_\lambda(i) \rangle$  
 $P = Id.$   $\langle \mu_x | \mu_y \rangle = \delta_{xy}$

$\lambda = \alpha, \beta, \dots$

$\hat{h}_i$  agisce solo sull' $i$ -esima coordinata

Definendo  $I_\lambda = \langle u_\lambda(q_i) | \hat{h}_i | u_\lambda(q_i) \rangle$

$= 0 \quad \langle \Phi | H_1 | \Phi \rangle = \sum_{\lambda} I_\lambda$  ora  $H_2$

$\langle \Phi | H_2 | \Phi \rangle = N! \langle \Phi_H | H_2 \Lambda | \Phi_H \rangle = \sum_{i,j=1}^N \sum_P \langle \Phi_H | \frac{1}{r_{ij}} P | \Phi_H \rangle$

sopprimiamo la permutazione nulla e quella che scambia  $i, j$

$$\sum_{i < j=1}^N \langle \Phi_H | (1 - P_{ij}) | \Phi_H \rangle = 0 \quad \langle \Phi_H | H_2 | \Phi_H \rangle =$$

$$\sum_{i,j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \left[ \sum_{\mu} u_\mu(q_i) u_\mu(q_j) - \sum_{\mu} u_\mu(q_i) u_\mu(q_j) \right]$$

int diretto int di scambio

$$E[\Psi] = \sum_{\lambda} I_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left[ J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu} \right]$$

Ora che ho  $E[\Phi]$  devo scrivere la relazione di massimizzazione  
 alle variazioni  $\mu_\lambda$  ( $\lambda = \alpha \dots \gamma$ ) con gli  $N^2$  vincoli di ortogonalità.  
 Moltiplicatori di Lagrange.  $\epsilon_{\lambda\mu} = (\alpha \dots \gamma)$

$$\delta E - \sum_{\lambda} \left( \sum_{\mu} \right) \epsilon_{\lambda\mu} \delta \langle \mu_\mu / \mu_\lambda \rangle = 0$$

Ma  $\epsilon_{\lambda\mu} = \epsilon_{\mu\lambda}^*$   
 quindi gli  $N^2$  moltiplicatori

posso essere considerati come elementi di una matrice  
 Hermitiana (diagonalizzata da una transf unitaria  $U$ )  
 $\sim$  unitaria

$$\mu'_\lambda = \sum_{\mu} U_{\lambda\mu} \mu_\mu \quad \Phi' = \det(U) \Phi = \Phi$$

Questa trasformazione lascia il funzionale  $E[\Phi]$  inalterato  
 e scelgo  $U$  tale che la matrice  $\epsilon_{\lambda\mu}$  dei moltiplicatori  
 diventi diagonale quindi posso scrivere:

$$\delta E - \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} \delta \langle \mu_\lambda / \mu_\lambda \rangle = 0 \quad \text{Adesso variano } \mu_\lambda$$

Derivata funzionale di  $W[f(\vec{x})]$  è definita come

$$\frac{\delta W[f(\vec{x})]}{\delta f(\vec{x})} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{W[f(\vec{x}) + \epsilon \delta(\vec{x} - \vec{x}')] - W[f(\vec{x})]}{\epsilon}$$

Nel nostro caso avremo  $\frac{\delta E}{\delta \mu_\lambda} = \frac{E_\lambda \delta \langle \mu_\lambda / \mu_\lambda \rangle}{\delta \mu_\lambda}$

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} \left[ \int d^3x \mu_\lambda^*(x) \mu_\lambda(x) - \int d^3x \delta(x - x') \mu_\lambda^*(x) \mu_\lambda(x) - \int d^3x \mu_\lambda^* \mu_\lambda \right]$$

$= E_\lambda \mu_\lambda$  a questo punto con  $N$   $\mu_\alpha \dots \mu_\gamma$  trovo  
 un set di  $n$  equazioni

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \right] \mu_\lambda(q_i) + \left[ \sum_{\mu} \int \mu_\mu^*(q_j) \frac{1}{r_{ij}} \mu_\mu(q_j) dq_j \right] \mu_\lambda(q_i) +$$

$$- \left[ \sum_{\mu} \int \mu_\mu(q_j) \frac{1}{r_{ij}} \mu_\lambda(q_j) dq_j \right] \mu_\mu(q_i) = E_\lambda \mu_\lambda(q_i)$$

$\lambda, \mu = \alpha \dots \gamma$  Dove tali  $N$  equazioni son dette di Hartree-Fock

$$V_H = \sum_{\mu} \int \mu_\mu^*(q_j) \frac{1}{r_{ij}} \mu_\mu(q_j) dq_j$$

$$V_{HF} = \sum_{\mu} \left[ \int \mu_\mu^*(q_j) \frac{1}{r_{ij}} \mu_\lambda(q_j) dq_j \right] \mu_\mu$$

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{Z}{r_i} + V_H - V_F \right] \mu_\lambda(q_i) = E_\lambda \mu_\lambda(q_i)$$

## 2 Molecole

### 2.1. Approssimazione di Born - Oppenheimer

La discussione delle molecole è molto più complessa di quella degli atomi a molti elettroni, poiché bisogna tener conto anche del moto relativo tra i nuclei. Del momento in cui la massa dei nuclei è molto maggiore di quella degli elettroni ed essendo nuclei ed elettroni soggetti alle "stesse forze" (uguale ordine di grandezza), possiamo certamente affermare che il moto dei nuclei è molto più lento di quello degli elettroni. Questo coincide con l'affermazione che NON AVVIENE SCAMBIO DI ENERGIA TRA SISTEMA IONICO E SISTEMA ELETTRONICO: il moto ionico non può influenzare il moto elettronico e viceversa; questo può dire che gli ioni si muovono, gli elettroni riescono a posizionarsi "istantaneamente" sullo stato orbitale (che dipende parametricamente dalla posizione relativa dei nuclei). Per ogni posizione ionica (stato ionico) cerchiamo funzioni d'onda elettroniche: formalmente questo significa che possiamo separare le soluzioni in una parte elettronica e in una ionica.

La soluzione  $\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\})$  ( $\vec{r}_i$ : posizione elettroni,  $\vec{R}_i$ : posizione nuclei) dell'equazione  $H\psi = (H_e + T_N + U_{NN})\psi = E\psi$  può essere scritta, in modo del tutto generale come:

$$\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) = \sum_n u_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) \cdot \chi_n(\{\vec{R}_i\})$$

in cui le  $u_n$  dipendono parametricamente dagli  $\vec{R}_i$ , e le  $\chi_n$  sono funzioni delle posizioni dei nuclei che perano ciascuna funzione elettronica  $u_n$ . L'approssimazione di Born-

Oppenheimer (o approssimazione ADIABATICA) consiste nello scrivere  $\psi \approx u_n \cdot X$ , cioè considerare solo un termine della sommatoria. Le  $u_n$  sono soluzioni (che non possiamo di saper trovare) del problema

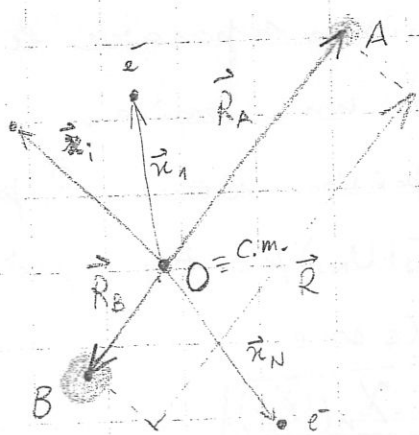
$$(H_e + U_{NN}) u_n(\{\vec{x}_i\}, \{\vec{R}_i\}) = E_n(\{\vec{R}_i\}) \cdot u_n(\{\vec{x}_i\}, \{\vec{R}_i\})$$

Ora quindi l'equazione agli autovalori  $H\psi = E\psi$  si può scrivere  $(H_e + U_{NN} + T_n) u_n X = E_n \cdot u_n X$ ; in prima approssimazione possiamo pensare che l'operatore  $T_n$  (termine cinetico dei nuclei) non agisca su  $u_n$ , ma solo su  $X$  (moto dei nuclei non influenza il moto degli elettroni)  $\Rightarrow$  si può scrivere un'equazione di Schrödinger (approssimata) per i soli nuclei:

## 2.2. Molecole biatomiche

### 2.2.1. Separazione di Born-Oppenheimer

Vediamo come applicare l'approssimazione adiabatica al caso di molecole biatomiche. Siano A e B i due nuclei di masse rispettivamente  $M_A$  e  $M_B$ , O il centro di massa del



sistema  $\cong$  centro di massa ha i nuclei,  $\vec{R}_{A,B}$  le posizioni dei nuclei rispetto al centro di massa e  $\vec{x}_i, i=1, \dots, N$ , la posizione degli  $N$  elettroni rispetto ad O. L'energia di repulsione coulombiana tra i nuclei dipende dalla distanza reciproca, i.e. da  $|\vec{R}| = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$ .

Ora scriviamo l'equazione di Schrödinger

$$(H_e + T_n + U_{NN}) \psi(\vec{R}; \{\vec{x}_i\}) = E \cdot \psi(\vec{R}; \{\vec{x}_i\})$$



$$\text{in cui } \begin{cases} H_e = \sum_i \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \left( \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \frac{Z_B}{|\vec{R}_B - \vec{r}_i|} \right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right\} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \\ T_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{R}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{\vec{J}^2}{\hbar^2 R^2} \right]; \mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \\ U_{NN} = \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \end{cases}$$

Oss: se le molecole sono ETEROPOLARI (diversi nuclei), non si hanno vincoli sulle soluzioni dell'equazione di Schrödinger; se le molecole sono invece OMOPOLARI (nuclei uguali),  $\psi$  deve rispettare la condizione di antisimmetria/simmetria rispetto allo scambio tra i nuclei (a seconda che questi siano fermioni o bosoni).

Ora, per prima cosa fissiamo  $\vec{R}$  (che, avendo fissato  $\vec{R}_{cm} = 0$  scegliendo come sistema di riferimento quello del centro di massa, coincide con il fissare i nuclei): possiamo pensare di risolvere un'equazione di Schrödinger a nuclei fissati

$$H_e u_k(\vec{R}; \{\vec{r}_i\}) = E_k(\vec{R}) u_k(\vec{R}; \{\vec{r}_i\})$$

Oss: le energie  $E_k$  non possono (non devono!) dipendere dall'orientazione della molecola  $\Rightarrow$  dipendono parametricamente solo dalla distanza tra i nuclei; le funzioni d'onde invece dipendono anche dalle coordinate angolari di  $\vec{R}$  ( $\Theta$  e  $\Phi$ ).

Quindi prendiamo in considerazione anche il moto dei nuclei: nel modo più generale scriviamo

$$\Psi(\vec{R}, \{\vec{r}_i\}) = \sum_k \chi_k(\vec{R}) \cdot u_k(\vec{R}, \{\vec{r}_i\})$$

per cui l'equazione di Schrödinger completa diventa:

$$\sum_k (H_e + U_{NN} + T_N) \chi_k(\vec{R}) \cdot u_k = E \sum_k \chi_k \cdot u_k$$

$$\Leftrightarrow \sum_k \left\{ T_N \chi_k(\vec{R}) \cdot u_k - (E - E_k(R)) u_k \chi_k \right\} = 0$$

Potremmo proiettare l'equazione in un autostato di  $H_e + U_{NN}$ , e.g.,  $u_e(\vec{R}, \{\vec{r}_i\})$ , ottenendo un set di equazioni

$$\sum_k \langle u_e | T_N | u_k \rangle \chi_k(\vec{R}) + (E_k(R) - E) \delta_{ek} \chi_k = 0$$

Ora entra l'approssimazione adiabatica: poiché gli elettroni si muovono molto più rapidamente dei nuclei, le funzioni d'onda elettroniche risentono debolmente delle variazioni di  $R, \Theta$  e  $\Phi \Rightarrow T_N$  (che in principio agisce su  $\chi_k$  che su  $u_k$ ) supponiamo non agisca su  $u_k$  ( $T_N$  contiene derivate rispetto a  $\Theta$  e  $\Phi$  attraverso  $\vec{N}^2$  e rispetto a  $R$ )  
 $\Rightarrow$  le equazioni diventano disaccoppiate e troviamo

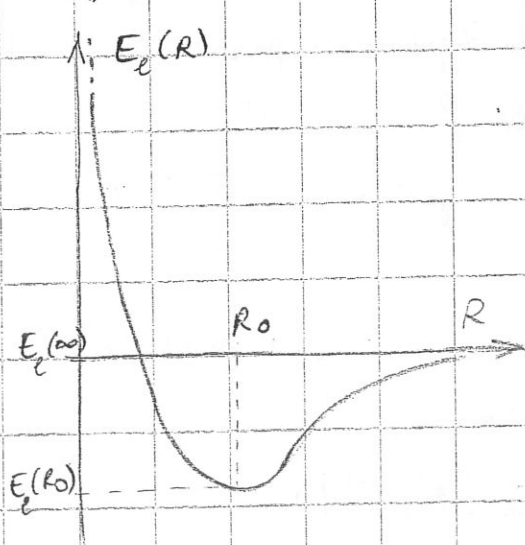
$$T_N \chi_e(\vec{R}) + E_e(R) \chi_e(\vec{R}) = E \chi_e(\vec{R})$$

in cui  $E_e(R)$  gioca il ruolo di un potenziale centrale.

$\Rightarrow$  le soluzioni approssimate di  $H_{\text{tot}} = E + \dots$  sono quindi

$$\psi_e(\vec{R}, \{\vec{r}_i\}) = u_e(\vec{R}, \{\vec{r}_i\}) \cdot \chi_e(\vec{R})$$

Oss la forma più generale di  $E_e(R)$  è quella nel grafico: i due nuclei avranno una distanza "media" che



si attesta attorno a  $R_0$ , valore di  $R$

per cui si ha il minimo di  $E_e(R)$ :

la differenza  $E_e(\infty)$  ed  $E_e(R_0)$  è

l'energia di dissociazione della molecola,

i.e. l'energia da fornire per avere

i due atomi dissociati.

Più avanti vedremo che il moto dei nuclei è approssimabile a quello di un oscillatore armonico: in un certo intorno di  $R_0$  (classicamente un punto di equilibrio per il sistema) il potenziale  $E_e(R)$  è approssimabile ad una parabola, i.e. a un potenziale armonico.

## 2.2.2 - Simmetrie e simboli di termine

Così come per gli atomi possiamo scegliere delle orbitali che siano compatibili tra loro e con l'hamiltoniana, trovando così un set di numeri quantici che descrivano lo stato (l'orbitale) molecolare. Valutiamo le simmetrie per rotazione e di parità.

Nel caso degli atomi non si aveva una direzione privilegiata: sceglievamo l'asse  $z$ , per convenzione quello verticale nel laboratorio, come direzione preferenziale rispetto a cui descrivere il sistema. Qui invece esiste una particolare direzione, quella dell'asse passante per i nuclei, che "dovrebbe" essere scelta come direzione di riferimento: è conveniente descrivere le simmetrie per rotazione nel sistema di riferimento molecolare (e a corpo fisso), cioè quello che ha un asse coincidente con quello internucleare, gli altri due nel piano ad esso ortogonale. Diciamo  $\{\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}\}$  la terna di assi del body-fixed frame: l'hamiltoniana  $H_e + U_{rot}$  è invariante per rotazioni attorno all'asse  $\bar{z}$ , i.e. il sistema è a simmetria cilindrica.

$$L_{\bar{z}} u_{\Lambda} = M_L \hbar u_{\Lambda} = \pm \Lambda \hbar u_{\Lambda} \quad \Lambda = 0, 1, 2, \dots$$

Classifichiamo gli stati elettronici molecolari, con prima battuta, in base al valore di  $\Lambda = |M_L|$ .  $\Lambda$  è il "numero quantico che sostituisce"  $L$ : costruiamo anche nel caso del

le molecole dei simboli di termine; ad ogni valore di  $\Lambda$  associamo una lettera greca maiuscola corrispondente a quella (latina) riferita allo stesso valore di  $L$  nel caso degli atomi:

$$\begin{array}{ccccccc} \Lambda & : & 0 & 1 & 2 & 3 & \dots \\ & & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \\ \text{lettera} & : & \Sigma & \Pi & \Delta & \Phi & \end{array}$$

$\Lambda$  è l'autovalore di  $L_z$  che è il momento angolare totale elettronico lungo l'asse internucleare; se trattiamo un singolo elettrone, la notazione è la seguente (per  $l_z$ , mom. ang. di singola particella):

$$\begin{array}{ccccccc} \lambda & : & 0 & 1 & 2 & 3 & \dots \text{ con } \lambda \text{ t.c.} \\ & & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \\ \text{lettera} & : & \sigma & \pi & \delta & \phi & \end{array}$$

$$L_z u_\lambda = m_l \hbar u_\lambda = \pm \lambda \hbar u_\lambda$$

Inoltre, altro fatto importante; l'hamiltoniana di una molecola biatomica è invariante per riflessioni rispetto ad un qualsiasi piano passante per l'asse internucleare. Riflettendo, ad esempio, rispetto al piano  $\bar{x}, \bar{z}$ , si mappa  $\bar{y}_i \mapsto -\bar{y}_i$ , che implica anche:  $\pm \Lambda \mapsto \mp \Lambda$ . Se l'energia non dipende da questa riflessione, significa quindi che gli stati con  $\Lambda \neq 0$  ( $\Pi, \Delta, \Phi, \dots$ ) sono doppiamente degeneri (in realtà introducendo le rotazioni delle molecole questa degenerazione viene rotta). Oss: Se  $P_{\bar{y}}$  è l'operatore t.c.  $P_{\bar{y}} f(\bar{x}_i, \bar{y}_i, \bar{z}_i) = f(\bar{x}_i, -\bar{y}_i, \bar{z}_i)$ , si ha  $[L_z, P_{\bar{y}}] \neq 0 = \{L_z, P_{\bar{y}}\}$  (anticommutatore nullo).

Gli stati  $\Sigma$  sono autostati comuni di  $L_z$  e di  $P_\pi$  ( $P_\pi$  operatore di riflessione rispetto a un qualsiasi piano per l'asse internucleare); essendo  $P_\pi^2 = 1$ , avremo che i suoi autovalori saranno  $\pm 1 \Rightarrow$  distinguiamo gli stati  $\Sigma$  con un apice  $+$  o  $-$  a seconda della simmetria/asimmetria per riflessione:

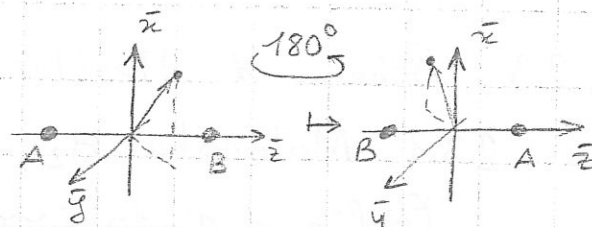


$$P_{\pi} \Sigma^+ = \Sigma^+ ; P_{\pi} \Sigma^- = -\Sigma^-$$

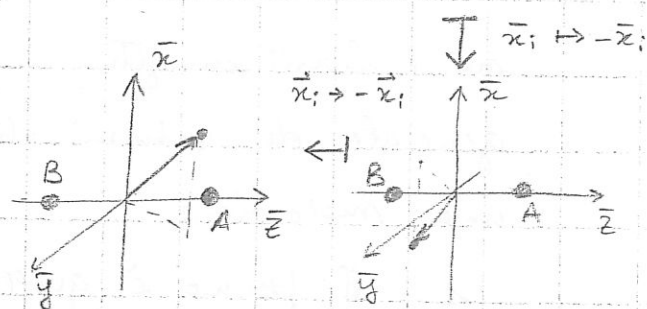
Se la molecola è omomonucleare (e omopolare), inoltre, detto  $P$  l'operatore parità, si ha che  $[P, H_e] = 0 = [P, L_{\bar{z}}]$  (è l'operatore di riflessione rispetto al centro di massa, che è l'origine, per scelta, del body-fixed frame)  $\Rightarrow$  tutti i simboli di termine richiederanno un pedice a destra che indica la parità:  $P^2 = 1 \Rightarrow$  ancora gli autostati armonici sono  $\pm 1$   
 $[+1 \rightarrow g \equiv \text{gerade (pari)} ; -1 \rightarrow u \equiv \text{ungerade (dispari)}]$

Cosa succede se i nuclei vengono scambiati? Quali sono gli autostati dell'operatore che inverte le posizioni dei nuclei? L'operazione di scambio si può vedere come combinazione di tre operazioni:

i) rotazione della molecola  
 attorno ad un asse ortogonale  
 a quello internucleare di  $180^\circ$ ;



ii) riflessione rispetto al piano  
ortogonale all'asse attorno a cui  
 è stato rotato il sistema;



iii) riflessione rispetto al  
centro di massa.

Autostati di questa trasformazione sono gli stati  $\Sigma_{g,u}^{+/-}$ , con autovalori  $\pm 1$ :

$$\begin{aligned} +1 &\leftrightarrow \Sigma_g^+ , \Sigma_u^- \quad (\text{il primo non cambia mai segno, il secondo lo cambia 2 volte}) \\ -1 &\leftrightarrow \Sigma_g^- , \Sigma_u^+ \quad (\text{cambiano segno una sola volta}) \end{aligned}$$

Analogamente a quanto si fa per gli atomi si pone ad apice a sinistra la molteplicità di spin che, nel caso in cui struttura fine (ed iperfine) siano trascurate, corrisponde alla degenerazione del simbolo di termine per quanto riguarda l'energia. Compiuti i nomi si ha  $^{2S+1}\Lambda_{g,u}$  (e se  $\Lambda = \Sigma$ ,  $+/-$  ad apice a destra) per le molecole omopolari,  $^{2S+1}\Lambda$  (e  $^{2S+1}\Sigma^{+/-}$ ) per le molecole eteropolari.

Nota: lo stato fondamentale di quasi tutte le molecole biatomiche è quello con  $S=0$  e che ha la massima simmetria  $\Rightarrow$  nelle maggiori parte dei casi lo stato fondamentale è  $^1\Sigma_g^+$  per le molecole omopolari,  $^1\Sigma^+$  per quelle eteropolari.

## 2.3 - Schemi di Heitler-London e MO-LCAO

### 2.3.1. Molecola $H_2$

Cerchiamo di descrivere la molecola di  $H_2$ , cioè determinarne i livelli energetici e gli autostati relativi. Esistono, in generale, due schemi che si possono utilizzare per descrivere una molecola:

1. il primo è quello di Heitler-London (detto anche del legame di valenza) che consiste nell'approssimare le funzioni d'onda con prodotti (più antisimmetrizzati) di f. d'onda di singola particella relative agli atomi separati.
2. il secondo è detto MO-LCAO (Molecular Orbitals = Linear Combination of Atomic Orbitals) e, come

dice il nome, consiste nello scrivere la funzione d'onda molecolare come combinazione lineare di funzioni d'onda atomiche e poi determinarne i coefficienti con il metodo variazionale (che si riduce ad un problema algebrico).

## $H_2$ - Metodo H-L

Quando gli atomi di idrogeno sono lontani il sistema è descritto dalla funzione d'onda  $\psi = u_A(\vec{r}_1) u_B(\vec{r}_2)$ : l'elettrone 1 sta sul nucleo (protone) A e l'elettrone 2 sul nucleo B.

Quando si avvicinano gli orbitali si sovrappongono e dobbiamo tener conto della condizione di antisimmetria:

$$\psi_+ = [u_A(\vec{r}_1) \cdot u_B(\vec{r}_2) + u_B(\vec{r}_1) u_A(\vec{r}_2)] \cdot \chi_{\text{sing.}} (\times N_+)$$

$$\psi_- = [u_A(\vec{r}_1) \cdot u_B(\vec{r}_2) - u_B(\vec{r}_1) u_A(\vec{r}_2)] \cdot \chi_{\text{trip.}} (\times N_-)$$

(il segno a pedice indica la simmetria della parte spaziale)

Queste non sono funzioni d'onda, poiché non sono normalizzate: sono combinazioni di prodotti di stati non ortogonali; determiniamo la costante di normalizzazione N.

$$\begin{aligned} 1 = \langle \psi_{\pm} | \psi_{\pm} \rangle &= N_{\pm}^2 \langle u_A(\vec{r}_1) u_B(\vec{r}_2) \pm u_B(\vec{r}_1) u_A(\vec{r}_2) | \times \\ &\quad \times | u_A(\vec{r}_1) u_B(\vec{r}_2) \pm u_B(\vec{r}_1) u_A(\vec{r}_2) \rangle = \\ &= N_{\pm}^2 (2 \pm 2|S|^2) \Rightarrow N_{\pm}^2 = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm |S|^2)}} \end{aligned}$$

$$S = \langle u_A(\vec{r}) | u_B(\vec{r}) \rangle = \int d^3\vec{r} u_A^*(\vec{r}) u_B(\vec{r})$$

è detto INTEGRALE DI OVERLAP (indica il grado di sovrapposizione tra gli orbitali atomici).

Poniamo per prima cosa supporre che lo stato fondamentale della molecola di  $H_2$  sia quello dato dagli

orbitali  $u_{1s}$  :  $u_{1s,A}(\vec{r}) = N \cdot e^{-\frac{|\vec{r}-\vec{r}_A|}{a_0}}$  corrisponde alla funzione d'onda  $u_{1s}$  riferita all'atomo A ; analogamente si può fare per l'atomo B.

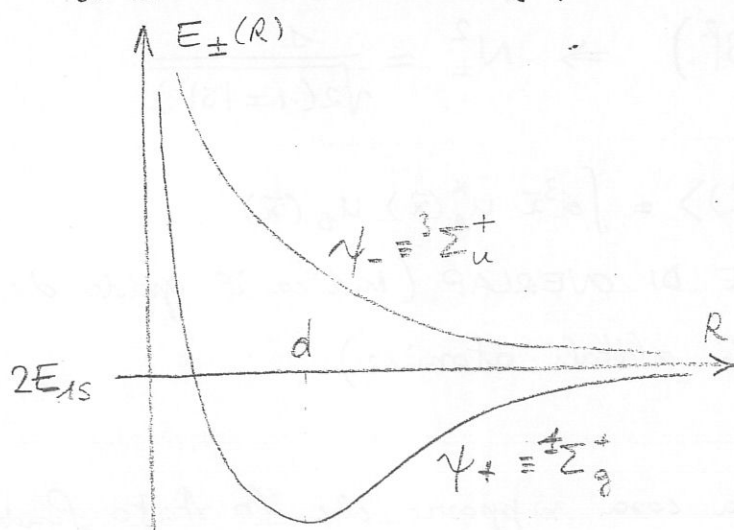
Valutiamo ora l'energia dello stato fondamentale in queste ipotesi. Dobbiamo calcolare  $E_{\pm}(R) = \langle \psi_{\pm} | H | \psi_{\pm} \rangle$ . L'hamiltoniana (con i soli contributi coulombiani) è :

$$H = H_{A1} + H_{B2} + V_B(\vec{r}_1) + V_A(\vec{r}_2) + U_{ee} + U_{nn}$$

$H_{A1}$  e  $H_{B2}$  sono le hamiltoniane idrogeneriche per l'elettrone 1 nell'atomo A e per l'elettrone 2 sull'atomo B (rispettivamente);  $V_A(\vec{r}_2)$  è il potenziale che l'elettrone 2 risente a causa della presenza del nucleo A ; viceversa per  $V_B(\vec{r}_1)$  ;  $U_{ee}$  e  $U_{nn}$  sono le repulsioni coulombiane elettrone-elettrone e protone-protone. Quindi

$$E_{\pm}(R) = 2 E_{1s} + 2 \left( \frac{J \pm KS}{1 \pm |S|^2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{J_{ee} \pm K_{ee}}{1 \pm |S|^2}$$

La somma degli integrali di scambio è negativa : lo stato a energia più bassa è quindi quello simmetrico nella parte spaziale ( $\psi_+ \equiv {}^1\Sigma_g^+$ ) che è legante ; lo stato antisimmetrico ( $\psi_- \equiv {}^3\Sigma_u^+$ ) è antilegante.



Distanze di equilibrio ed energie di legame sono :

- sperimentalmente

$$d_{exp} = 0,74 \text{ \AA}, E_{exp} = 4,75 \text{ eV}$$

- con Heitler London

$$d = \text{logarithmic}, E = 3,15 \text{ eV}$$

max 1 Å



Ques: Come è distribuita la carica all'interno della molecola nello stato legante e in quello antilegante?

La densità di carica è legata alla probabilità di trovare un elettrone in un certo punto dello spazio: rimpiazzati (per una molecola biatomica)

$$\rho(\vec{r}) = -e_0 \left[ |u_A(\vec{r})|^2 + |u_B(\vec{r})|^2 \pm 2u_A(\vec{r})u_B(\vec{r}) \right] \cdot \frac{1}{(1+S^2)}$$

Nel nostro caso  $u_A = u_B \Rightarrow$

- nel caso legante si ha un accumulo di carica al centro delle molecole;



- nel caso antilegante si ha un nodo in 0, cioè la probabilità di trovare un elettrone "in mezzo" è pressoché nulla;



Il legame è dato da un accumulo di carica tra i nuclei, dato dalla simmetria della funzione d'onda.

Ques: L'energia di legame calcolata non è l'energia di dissociazione VERA delle molecole. Infatti il moto dei nuclei può essere approssimato a quello di un oscillatore armonico che, quantisticamente, ha un'energia di punto zero: questo fa sì che l'energia di dissociazione sia minore di quella calcolata trascurando il moto dei nuclei.

## H<sub>2</sub> - Metodo MO-LCAO

Uno schema alternativo è quello di costruire degli orbitali molecolari per un singolo elettrone come combinazione lineare di orbitali atomici (in cui compaiono tanti termini quanti sono i nuclei della molecola). Si può costruire la funzione d'onda elettronica complessiva facciano un prodotto antisimmetrico degli orbitali molecolari di singola particella.

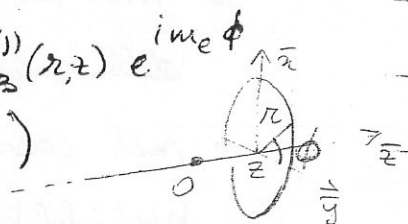
Nel nostro caso,

$$u^{(j)}(\vec{r}) = C_A^{(j)} u_A^{(j)}(\vec{r}) + C_B^{(j)} u_B^{(j)}(\vec{r}) \quad j=1,2$$

Oss: poiché devono valere le osservazioni fatte per le simmetrie di una molecola biatomica, vogliamo avere funzioni d'onda che siano autostati anche di  $L_z$ :  $u_A^{(j)}$  e  $u_B^{(j)}$  dovranno essere tali da avere lo stesso valore del momento angolare lungo l'asse internucleare (uguale  $m_l$ ).

$$u_A^{(j)}(\vec{r}) = \tilde{u}_A^{(j)}(\rho, z) e^{im_l \phi}; \quad u_B^{(j)}(\vec{r}) = \tilde{u}_B^{(j)}(\rho, z) e^{im_l \phi}$$

(uguale dipendenza dall'angolo azimutale)



Poiché siamo nel caso di molecola omopolare dobbiamo avere funzioni d'onda simmetriche o antisimmetriche rispetto al centro di massa tra i nuclei.

$\Rightarrow$  danno certe stati  $\lambda_{g,u}$  (e.g.  $\sigma_g, \sigma_u, \pi_g, \pi_u, \dots$ ) (di singolo elettrone: sono soluzioni (approssimate) della molecola  $H_2^+$  - 2 protoni + 1 elettrone -). I coefficienti saranno, per le ragioni di simmetria:  $C_A^{(j)} = \pm C_B^{(j)}$ .

Nello stato fondamentale possiamo supporre di poter combinare gli stati fondali degli atomi di idrogeno, per cui

$$\sigma_g(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [u_{1s,A}(\vec{r}) + u_{1s,B}(\vec{r})]$$

$$\sigma_u(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} [u_{1s,A}(\vec{r}) - u_{1s,B}(\vec{r})]$$

$$(S = \langle u_{1s,A} | u_{1s,B} \rangle = \text{overlap})$$

Per le funzioni d'onda a due elettroni di  $H_2$  facciamo un prodotto antisimmetrico (simmetrico) di  $\sigma_{g,u} \chi_{1/2, m_s}$ , ottenendo:

$$\psi_I(1,2) = \sigma_g(1) \sigma_g(2) \chi_{\text{sing.}}$$

$$\rightarrow {}^1 \Sigma_g \equiv 1 \sigma_g^2$$

$$\psi_{II}(1,2) = \sigma_u(1) \sigma_u(2) \chi_{\text{sing.}}$$

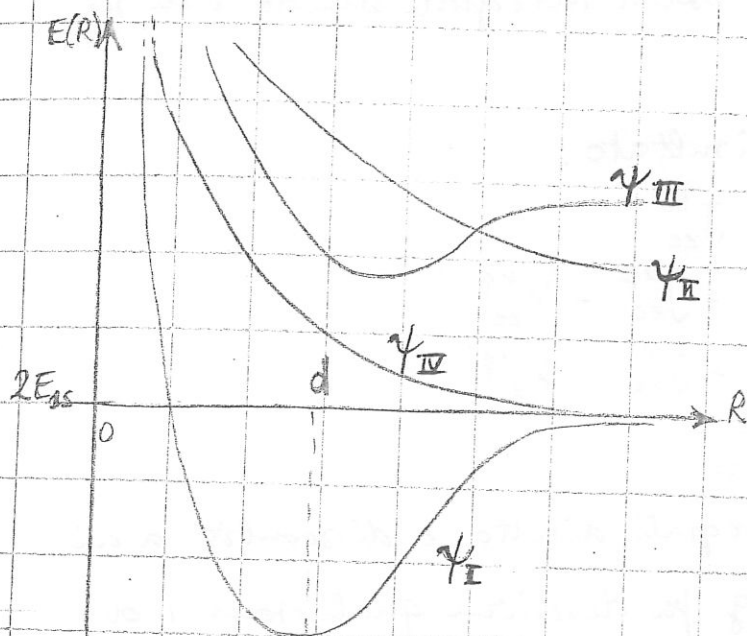
$$\rightarrow {}^1 \Sigma_u \equiv 1 \sigma_u^2$$

$$\psi_{III}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma_g(1) \sigma_u(2) + \sigma_u(1) \sigma_g(2)] \chi_{\text{sing.}}$$

$$\rightarrow {}^1 \Sigma_u$$

$$\psi_{IV}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma_g(1) \sigma_u(2) - \sigma_u(1) \sigma_g(2)] \chi_{\text{trip.}}$$

$$\rightarrow {}^3 \Sigma_u \left\{ \sigma_g^1 \sigma_u^1 \right.$$



Lo stato fondamentale è quello dato dai  $\sigma_g (\psi_I)$ ; il primo stato eccitato è dato dalle funzioni  $\psi_{III}, \psi_{IV}$  che pure differiscono per l'integrale di scambio per via della simmetria; il secondo livello eccitato è quello rap-

presentato dalla funzione  $\psi_{II}$ .

Oss: sia lo stato fondamentale  $\psi_I$  che quello descritto dalle f. d'onda  $\psi_{III}$  sono leganti. In  $\psi_I$  si guadagna in energia potenziale rispetto alla situazione di due atomi H separati; in  $\psi_{III}$  invece non si guadagna, poiché  $E(R) > 2E_H$ , ma si ha un minimo che rappresenta un punto di equilibrio (stato legato metastabile).

Le energie sono ottenute a partire dall'energia delle molecole  $H_2^+$ , i.e. su stato di singola particella  $\sigma_{g,u}$ .

$$E_{\pm} = \langle \sigma_{g,u} | H | \sigma_{g,u} \rangle = \frac{1}{2(1 \pm S)} \langle u_A \pm u_B | T + U_A + U_B | u_A \pm u_B \rangle =$$

$$= \frac{1}{2(1 \pm S)} \left[ (1 \pm S)(E_A + E_B) + 2J \pm 2K \right]$$

dove si è sfruttato il fatto che

$$H = T + U_A + U_B = H_A + U_B = H_B + U_A$$

dove  $H_{A,B}$  sono le hamiltoniane idrogenoidi riferite ad un singolo nucleo  $\Rightarrow E_{A,B}$  sono le energie dell'atomo idrogenoide.  $J$  e  $K$  sono i soliti integrali diretto e di scambio.

Utilizzando questo risultato:

$$\psi_I \rightarrow E(\psi_I) = 2E_+ + J_{ee}^{gg}$$

$$\psi_{III} \rightarrow E(\psi_{III}) = E_+ + E_- + J_{ee}^{ug} + K_{ee}^{ug}$$

$$\psi_{IV} \rightarrow E(\psi_{IV}) = E_+ + E_- + J_{ee}^{ug} - K_{ee}^{ug}$$

$$\psi_{II} \rightarrow E(\psi_{II}) = 2E_- - J_{ee}^{uu}$$

con  $J_{ee}$  e  $K_{ee}$  integrali diretto e di scambio a cui vengono posti gli apici  $u$  e  $g$  per descrivere quali sono i due orbitali coinvolti nell'integrale.

L'energia di legame in questo schema (MO-LCAO) è meglio approssimato:  $E = 3,65$  eV (contro i 3,14 eV dello schema HL), per  $E_{exp} = 4.75$  eV.

Per quanto riguarda le energie e distanze di equilibrio per la molecola  $H_2^+$ :

$d = 1.3 \text{ \AA} , E = 1.77 \text{ eV}$   
 $d_{exp} = 1.06 \text{ \AA} , E_{exp} = 2.79 \text{ eV}$

### Andamento asintotico

Le funzioni d'onda ottenute con il metodo MO-LCAO descrivono bene l'energia intorno al minimo (distanza internucleare di equilibrio), ma lo approssimano male all'infinito,



cioè descrivono male la molecola dissociata. Per contro le funzioni d'onda di Heitler-London sono perfette (e d'altra parte è il punto di partenza con cui vengono costruite) nel limite di  $R \rightarrow \infty$ . Vediamo come è possibile migliorare la descrizione.

Osserviamo che  $\psi_I$  e  $\psi_{II}$  hanno lo stesso simbolo di termine:  $^1\Sigma_g$ . Possiamo combinarle linearmente e ottenere uno stato ancora di tipo  $^1\Sigma_g$ . Iniziamo per prima cosa  $\psi_{I,II}$  esplicitamente in termini degli orbitali atomici:

$$\begin{aligned}\psi_{I,II} &= \sigma_{g,u}(1) \sigma_{g,u}(2) \chi_{\text{mag}} = \\ &= \frac{1}{2(1 \pm S)} \left[ u_A(1) \pm u_B(1) \right] \cdot \left[ u_A(2) \pm u_B(2) \right] \chi_{\text{mag}} = \\ &= \frac{1}{2(1 \pm S)} \left[ \underbrace{\pm (u_A(1)u_B(2) + u_B(1)u_A(2))}_{\text{stato fondamentale per HL}} + \underbrace{u_A(1)u_A(2) + u_B(1)u_B(2)}_{\substack{\text{termini ionici:} \\ \text{due elettroni nello stesso nucleo}}} \right]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow \psi_I &\equiv \text{HL} + \text{termini ionici} = 1\sigma_g^2 \\ \psi_{II} &\equiv -\text{HL} + \text{termini ionici} = 1\sigma_u^2\end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned}\Rightarrow \psi_I &\equiv \text{HL} + \text{termini ionici} = 1\sigma_g^2 \\ \psi_{II} &\equiv -\text{HL} + \text{termini ionici} = 1\sigma_u^2\end{aligned}} \right\} ^1\Sigma_g$$

Possiamo mescolare opportunamente questi due stati per avere una descrizione più precisa:

$$\psi \approx \psi_I + \alpha \psi_{II}$$

Nel caso limite  $\alpha = +1$ :  $\psi \equiv$  termini ionici (descrive la rottura eterolitica - ione  $H^-$  + ione  $H^+$  -); per  $\alpha = -1$   $\psi \equiv$  HL (rottura omolitica - ogni protone si porta un elettrone).

## 2.3.2. Orbitali di molecole biatomiche omopolari

Abbiamo visto che gli orbitali molecolari di molecole biatomiche omopolari hanno coefficienti  $C_A = \pm C_B$ , i.e.

$$\psi_{g,u} = N_{\pm} [u_A \pm u_B]$$

Abbiamo visto l'esempio di una molecola ad un elettrone ( $H_2^+$ ) e a due elettroni ( $H_2$ ): quali sono gli orbitali che si formano per molecole date da atomi a più elettroni?

In prima approssimazione possiamo supporre che gli elettroni nelle shell chiuse non contribuiscono al legame  $\Rightarrow$  nella scrittura degli orbitali molecolari non compariamo gli orbitali delle shell chiuse. Le combinazioni sono le seguenti

$$1s \leftrightarrow 1s \Rightarrow 1\sigma_g, 1\sigma_u^*$$

$$2s \leftrightarrow 2s \Rightarrow 2\sigma_g, 2\sigma_u^* \quad (* \text{ indica lo stato antibondante})$$

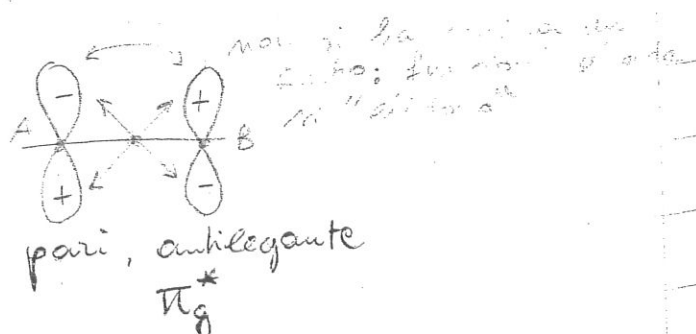
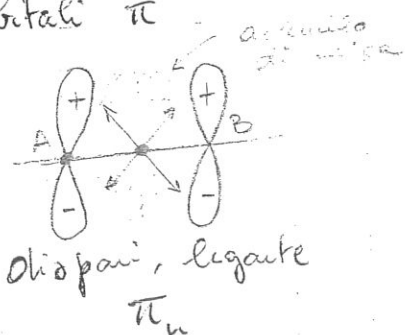
$$2p_z \leftrightarrow 2p_z \Rightarrow 3\sigma_g, 3\sigma_u^*$$

$$p_x, p_y \leftrightarrow p_x, p_y \Rightarrow \pi_u, \pi_g^* \quad (m_l = \pm 1)$$

...

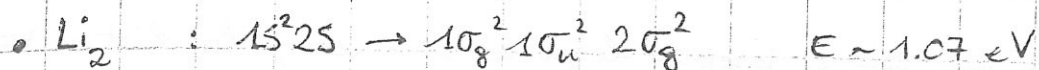
Abbiamo visto con l'esempio di  $H_2$  che gli orbitali  $\sigma$  leganti sono quelli pari (g), mentre quelli antibondanti sono gli u.

Per gli orbitali  $\pi$ ? In generale, poiché si abbia il legame si deve avere un accumulo di carica nella regione di sovrapposizione tra gli orbitali atomici che si combinano. Vediamo come questo ha a che fare con la parità nel caso degli orbitali  $\pi$ .

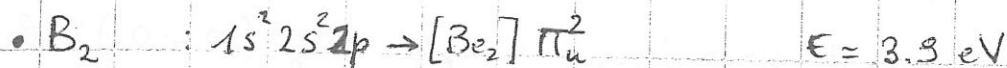
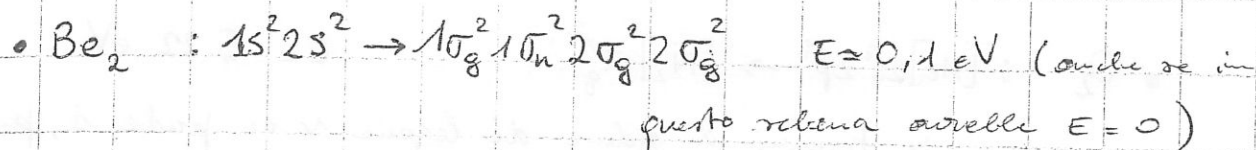


Schema dei livelli energetici in Bransden-Joachain p.505

Altri esempi di molecole omopolari

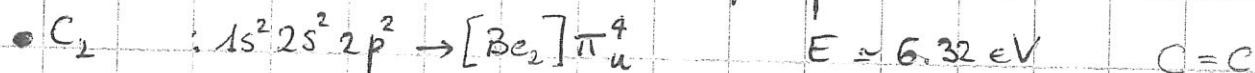


l'unico contributo è dato dall' $2\sigma_g^2$   
(legante  $\sigma$ )

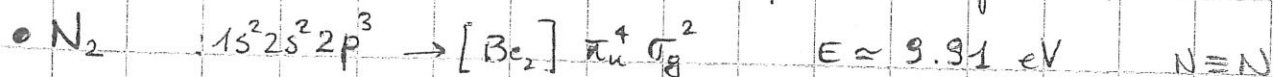


abbiamo due possibilità per combinare gli elettroni p:

o  $2p_z \rightarrow \sigma$ ,  $p_x p_y \rightarrow \pi$ ; la scelta dipende dalla geometria della molecola. Per le molecole più corte gli orbitali  $\pi$  hanno energia più bassa.



essendo 2 orbitali p ( $x$  e  $y$ ) che possono formare orbitali molecolari  $\pi$ , possono disporre 4  $e^-$  nel  $\pi_u$



rimanevano da riempire i  $\sigma_g$  formati dagli orbitali  $p_z$

$$\boxed{\text{Ordine di legame (usato in chimica)} = \frac{\# \text{ legami} = (\# e^- \text{ nei leganti} - \# e^- \text{ negli antileganti})/2}$$

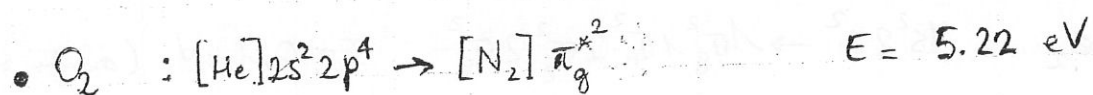
( $\text{He}_2$ ,  $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$  nel g.s. sono tutti  $^1\Sigma_g$ .

$\text{B}_2$  è invece in uno stato di tripletto  $^3\Sigma_g$   $\uparrow \uparrow$   
 $m_l = -1 \quad m_l = -1$

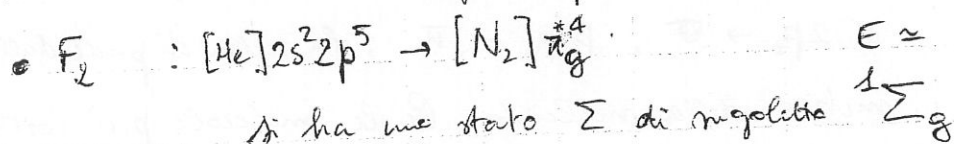
(spin parallelo per minimizzare la repulsione coulombiana)

$\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$  tornano ad essere stati di singoletto:  $^1\Sigma_g$

(\*)  $\text{He}_2$  è in prima approssimazione inesistente (energia di legame nulla). In realtà due atomi di He interagiscono con un potenziale attrattivo (classicamente dipolo-dipolo) che da forte delle di Van der Waals. Non si tratta comunque di un vero e proprio legame chimico; la distanza internucleare è dell'ordine di  $\sim 10 \text{ \AA}$ .



in termini di ordine di legame si può dire 1, poiché a questo punto bisogna riempire il  $\pi_g^*$  ( $0=0$ ); lo stato è di tripletto, per minima repulsione e-e:  $^3\Sigma_g$



si ha uno stato  $\Sigma$  di singoletto  $^1\Sigma_g$



### 2.3.3. Orbitali di molecole biatomiche eteropolari

A differenza delle molecole omopolari, nel caso di quelle eteropolari non si ha la parità/disparità delle funzioni d'onda (non si ha un centro di simmetria): rimane l'invarianza del sistema per rotazioni attorno all'asse internucleare e la simmetria/antisimmetria degli stati  $\Sigma$  per riflessione rispetto a un piano per l'asse internucleare. Quindi si ha la condizione di dover mescolare orbitali con lo stesso valore di  $m_l$ , ma non la restrizione  $C_A = \pm C_B \Rightarrow \psi(\vec{r}) = C_A \psi_A(\vec{r}) + C_B \psi_B(\vec{r})$

Mediante l'applicazione del metodo variazionale si riduce ad un problema algebrico.

$$E[\psi(\vec{r})] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad \text{con} \quad H = T + V_A + V_B$$

$T$  = termine cinetico,  $V_{A,B}$  = potenziali dovuti al nucleo A, B.

$$\begin{cases} \frac{\partial E}{\partial C_A} = \frac{\partial}{\partial C_A} \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = 0 \\ \frac{\partial E}{\partial C_B} = \frac{\partial}{\partial C_B} \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{\partial}{\partial C_A} \langle \psi | H | \psi \rangle = E \frac{\partial}{\partial C_A} \langle \psi | \psi \rangle \\ \frac{\partial}{\partial C_B} \langle \psi | H | \psi \rangle = E \frac{\partial}{\partial C_B} \langle \psi | \psi \rangle \end{cases}$$

definiamo:  $\alpha_A = \langle \psi_A | H | \psi_A \rangle$ ,  $\alpha_B = \langle \psi_B | H | \psi_B \rangle$ ,  $\beta = \langle \psi_A | H | \psi_B \rangle$

per cui ( $C_A, C_B$  sono reali - perché dovremmo??? -)

$$\bullet \langle \psi | H | \psi \rangle = C_A^2 \alpha_A + C_B^2 \alpha_B + 2 C_A C_B \beta \quad (S = \langle \psi_A | \psi_B \rangle)$$

$$\bullet \langle \psi | \psi \rangle = C_A^2 + C_B^2 + 2 C_A C_B S$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} \alpha_A & \beta \\ \beta & \alpha_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix}$$

$$\bar{H} \bar{C} = E \bar{S} \bar{C}$$

Essendo  $|S| < 1$ ,  $\bar{S}$  è invertibile  $\Rightarrow \boxed{(\bar{S}^{-1} \bar{H}) \bar{C} = E \bar{C}}$

L'equazione diventa un'equazione agli autovalori per la matrice  $\bar{S}^{-1} \bar{H}$ .

In prima approssimazione trascuriamo l'overlap ( $\bar{S} = I$ )

$$\tilde{H} \tilde{c} \sim E \tilde{c} \Rightarrow (\alpha_A - E)(\alpha_B - E) = \beta^2$$

$$\Rightarrow E^2 - (\alpha_A + \alpha_B)E + (\alpha_A \alpha_B - \beta^2) = 0$$

$$\Rightarrow E_{\pm} = \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\alpha_A - \alpha_B}{2}\right)^2 + \beta^2}$$

$$\alpha_A = \langle u_A | T + U_A + U_B | u_A \rangle = \langle u_A | H_A + U_B | u_A \rangle = E_A + J_{AB}$$

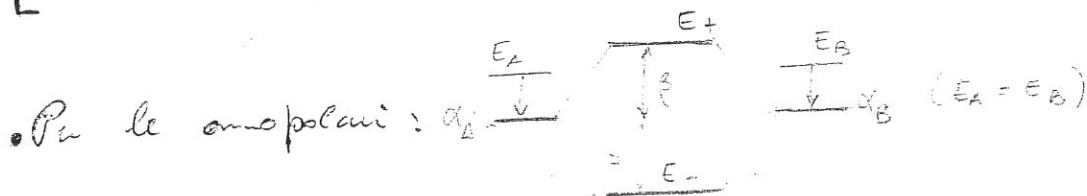
$$\alpha_B = \langle u_B | T + U_A + U_B | u_B \rangle = \langle u_B | H_B + U_A | u_B \rangle = E_B + J_{BA}$$

$$\beta = \langle u_A | H | u_B \rangle = \langle u_A | H_B + U_A | u_B \rangle = E_B S' + K_{AB} \sim K_{AB}$$

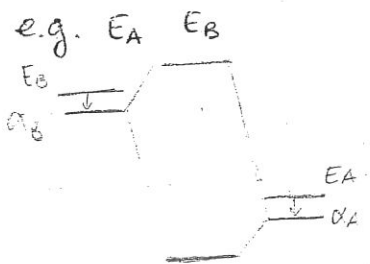
↳ integrale di hopping (tenere le mescole gli orbitali: overlap orbitale id. egone diminuito)

$$\begin{aligned} \text{In realtà sarebbe } \beta &= \frac{1}{2} [\langle u_A | H | u_B \rangle + \langle u_B | H | u_A \rangle] = \\ &= \frac{(E_A + E_B)}{2} S' + \frac{K_{AB} + K_{BA}}{2} \end{aligned}$$

L



• Per le eteropolari (supponendo  $|E_A - E_B| \gg \beta$  ; limite opposto)



$$E_{\pm} = \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} \pm \left| \frac{\alpha_A - \alpha_B}{2} \right| \sqrt{1 + \frac{4\beta^2}{(\alpha_A - \alpha_B)^2}} \approx$$

$$\approx \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} \pm \frac{\alpha_B - \alpha_A}{2} \left( 1 - \frac{2\beta^2}{(\alpha_A - \alpha_B)^2} \right)$$

$$\Rightarrow E_+ = \alpha_B + \frac{\beta^2}{|\alpha_B - \alpha_A|} \quad ; \quad E_- = \alpha_A - \frac{\beta^2}{|\alpha_B - \alpha_A|}$$

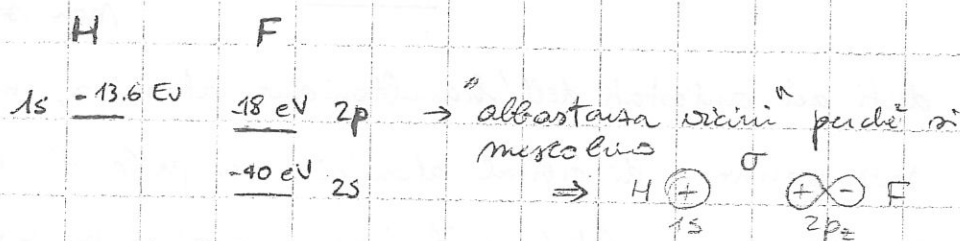
(antibonding) (bonding)

$E_{\text{bonding}} \sim \frac{\beta^2}{|\alpha_B - \alpha_A|} \Rightarrow$  più viene grande energia di legame id. Biano avere energia degli orbitali (equivalenti da id. mescolano) molto vicina e overlap orbitale grande (fatto d'onda simile)

Quanto più  $P^2/|a_A - a_B|$  è piccolo, tanto più  $E_-$  è vicina all' $e_-$  magra  $E_A$  (più bassa delle due)  $\Rightarrow$  l'orbitale molecolare è meglio approssimato dall'orbitale atomico  $\psi_A \Rightarrow$  l'elettrone sta maggiormente sul nucleo A  $\Rightarrow$  si ha un legame prevalentemente covalente.

### Alcuni esempi di molecole eteropolari

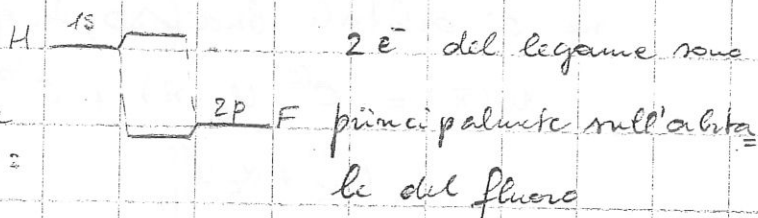
#### • HF



L'integrale di hopping è piuttosto piccolo

$$\Rightarrow \alpha_F \sim E_F$$

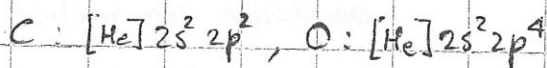
$\Rightarrow$  legame di carattere prevalentemente IONICO:



Quattro altri 4 elettroni p del fluoro: non formano nessun orbitale molecolare, né legante, né antilegante  $\Rightarrow$  si dispongono in orbitali atomici del fluoro e sono LONE PAIRS (doppietti isolati).

#### • CO

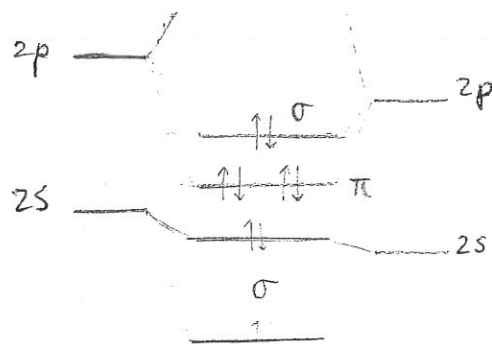
I livelli energetici di C ed O sono abbastanza vicini  $\Rightarrow$  legame prevalentemente COVALENTE



orbitali 2s localizzati  $\Rightarrow$  poco sovrapposti (sostanzialmente inalterati).

Gli orbitali formati dai  $p_z$  sono  $\sigma_{pp}$ ; quelli dai  $p_x, y$  sono due  $\pi_{p_x, y}$  e 3  $\sigma_{pp}$ , nella sequenza usata fin qui, finiscono sotto il  $\sigma_{ss}^*$ , che non può essere. Dovremmo utilizzare un nuovo schema in cui l'orbitale molecolare è dato dalla  $\sigma_{ss}^*$ .

sovrapposizione di tutti gli orbitali (più esterni) con lo stesso valore di  $m_l$ :  $u = C_1 u_{1s}^{(O)}(\vec{r}) + C_2 u_{1s}^{(C)}(\vec{r}) + C_3 u_{2p_z}^{(O)}(\vec{r}) + C_4 u_{2p_z}^{(C)}(\vec{r})$  (sono 4 orbitali a mescolarsi, anziché 2); è riprodotto il seguente schema:



Si può vedere ancora come sovrapposizione di due orbitali, i quali però non sono corrisposti

ad autostati dell'hamiltoniana atomica, ma a una sovrapposizione di orbitali atomici: si parla di **IBRIDIZZAZIONE** degli orbitali e il legame avviene per sovrapposizione di orbitali ibridi ( $sp$ , in questo caso)

$$u(\vec{r}) = C^{(C)} u_O^{(C)}(\vec{r}) + C^{(O)} u_O^{(O)}(\vec{r})$$

$\uparrow$   $\uparrow$   
 $u_{2s}^{(C)} + \alpha_C u_{2p_z}^{(C)}$   $u_{2s}^{(O)} + \alpha_O u_{2p_z}^{(O)}$

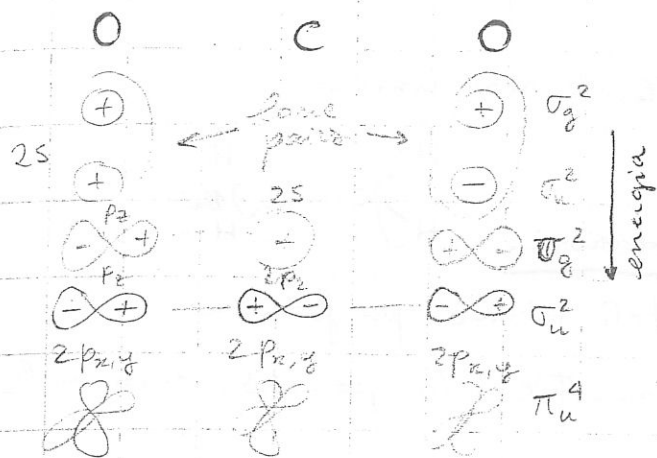
Alcuni raggruppamenti - basati sulle simmetrie - validi per le molecole biatomiche si possono estendere, in alcuni casi, alle molecole poliatomiche: devono avere particolari simmetrie

•  $CO_2$  è una molecola lineare:  $O = C = O$

"analoghe" simmetrie delle biatomiche omopolari:

- simmetria per rotazione attorno all'asse internucleare;
  - parità (simmetria per riflessione rispetto al nucleo di carbonio - che corrisponde al centro della molecola -)
- $\Rightarrow$  avremo ancora orbitali etichettati da  $g, u$





- gli orbitali 2s dell'ossigeno sono più bassi in energia dei 2s del carbonio  $\Rightarrow$  non legano e danno dei doppietti solitari (non si sovrappongono né tra loro, né con gli orbitali del carbonio);

- i  $p_z$  di O, con i 2s del C danno legami di tipo  $\sigma$  (di tipo g) e con i  $p_z$  di C danno legami  $\sigma$  (orbitali di tipo u);

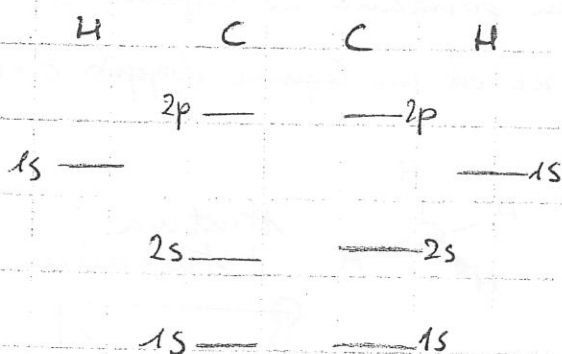
- i  $p_x, p_y$  si sommano in orbitali di tipo  $\pi_u$  per dare due coppie leganti  $\pi$ ;

- i restanti 4 elettroni finiscono in una combinazione dei  $p_{x,y}$  degli ossigeni e danno ancora dei lone pairs (sono ancora, può orbitali  $\pi$ ).

Completamente la molecola ha due legami doppi tra C ed gli atomi di O (4 legami in totale)

•  $C_2H_2$  (etino o acetilene) è anch'essa lineare:  $H-C \equiv C-H$

Lo schema dei livelli (energia cresce dal basso verso l'alto) è



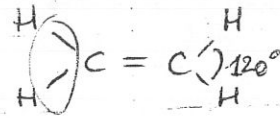
- gli orbitali  $p_{x,y}$  di C si mescolano per dare  $\pi_u$  leganti (2 legami  $\pi$ );

- gli orbitali 2s e  $2p_z$  di C si mescolano per dare orbitali ibridi  $sp$  ( $s+p$  e  $s-p$ )

che insieme all'1s degli H danno orbitali leganti  $\sigma_g$  o  $\sigma_u$  con gli atomi di H, mentre tra loro danno un legame  $\sigma$  C-C.

Esempi di ibridizzazione in molecole non lineari:

•  $C_2H_4$  (etilene)



si perde la simmetria per rotazioni.

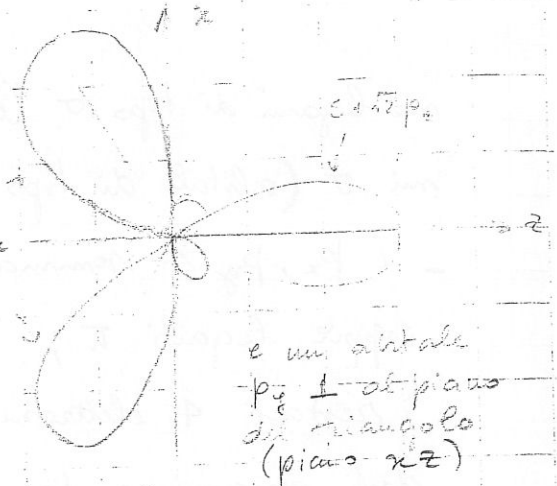
Dovremo combinare gli orbitali atomici per formare molecolari che soddisfino le simmetrie e la geometria della molecola; cerchiamo opportune

combinazioni lineari degli orbitali s e p della shell esterna

di C: saranno orbitali ibridi (in questo caso) di tipo  $sp^2$  (tipica geometria a  $120^\circ$ ).

$$s + \sqrt{\frac{3}{2}} p_x$$

$$-\frac{1}{2} p_z$$



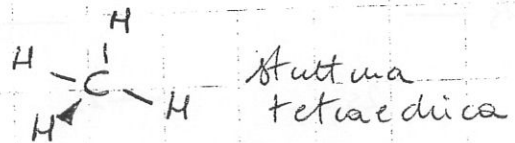
- Gli orbitali ibridi  $sp^2$

formano legami  $\sigma$  con gli H vicini (mescolandosi con l'1s)

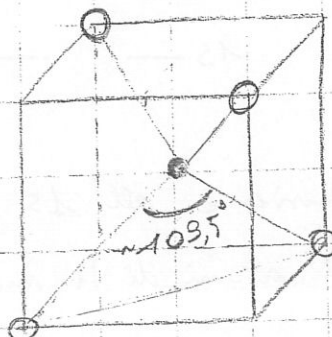
e con l'altro C (mescolandosi con l' $sp^2$ ). L'energia degli orbitali ibridi è più alta, ma combinandosi con altri orbitali atomici danno orbitali molecolari leganti a energia più bassa.

- Gli orbitali  $p_z$  dei carboni formano un legame  $\pi$  che assieme al  $\sigma_{sp^2-sp^2}$  contribuisce ad un legame doppio C=C

•  $CH_4$  (metano)



Nel metano si hanno degli ibridi  $sp^3$ : tutti gli orbitali p si mescolano con gli orbitali s per avere un'orientazione come nel disegno.



Gli orbitali ibridi saranno le combinazioni:

$$\frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z); \quad \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$\frac{1}{2}(s + p_x + p_y - p_z); \quad \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

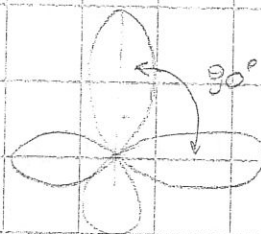
Oss: In tutti gli elementi del XIV gruppo (quello del C) si ha la formazione di ibridi  $sp^3$  (es, metano e silano hanno la stessa struttura) ed anche  $sp^2$  e  $sp$ : la differenza può sta nel fatto che gli elementi sotto il carbonio non fanno legami  $\pi$ , per via delle maggiori dimensioni ( $\pi$  ha bassa energia solo nelle molecole corte)  $\Rightarrow$  il carbonio forma una serie di molecole organiche; non esistono "chimiche organiche" per Si, Ge, Sn, ...

•  $H_2O$



Struttura "tetraedrica" irregolare

In prima approssimazione potremmo dire che la molecola d'acqua (se  $x, y$  è il piano della molecola) abbia una struttura a  $90^\circ$ : i legami



O-H vengono dalla sovrapposizione degli  $1s$  degli

come possono  $s$  e  $p_z$

H con i  $p_x$  e  $p_y$  dell'O. In realtà si os-

serva che la struttura dell'acqua è a

$105^\circ$ : nello stesso schema si può pensare che

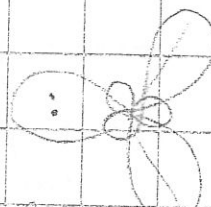
questo angolo ( $> 90^\circ$ ) sia dovuto alla repul-

sione tra i nuclei di H. (il  $2p$  dell'origina-

ha energia molto più bassa di quella dell' $1s$

di H  $\Rightarrow$  orbitale molto localizzato in O - le-

game prevalentemente ibrido  $\Rightarrow$  protoni di H



come possono  $p_x$  e  $p_y$  e in un  $sp^2$

schemati pochissimo dalla carica elettronica).

Potremmo, in un'altra approssimazione, dire che gli orbitali legati siano dati da ibridi  $sp^2$ , avuti geometria a  $120^\circ$ . La struttura reale dell'acqua è più vicina ad una sovrapposizione delle due.

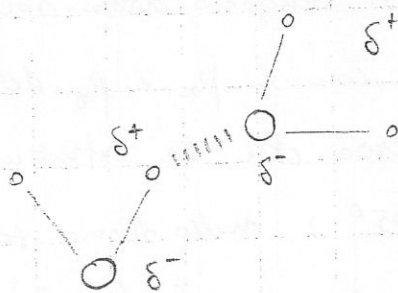
discorso molto dovuto

del corso e forse inutile

che non lo sapete

La struttura della molecola d'acqua pur in sé ha la medesima repulsione coulombiana "tra gli orbitali" e molto simile a quella del tetraedro, cioè simile a quella tipica di un'ibridazione  $sp^3$ . La differenza sta nel fatto che vi sono due lone pairs in orbitali molto localizzati vicino all'atomo di ossigeno, per i quali l'angolo H-O-H non è di  $109^\circ$ , ma di  $105^\circ$ .

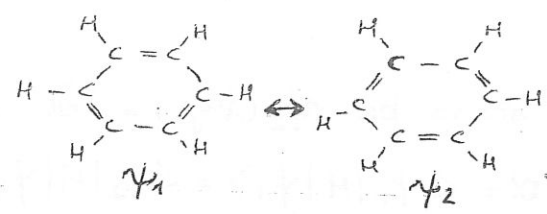
La presenza di questi lone pairs molto localizzati su O e la mancanza di elettroni a schermare la carica dei protoni (nuclei di H) danno il LEGAME IDROGENO: i lone pairs di una molecola d'acqua interagiscono elettrostaticamente con gli idrogeni di un'altra molecola d'acqua; non si tratta di un vero e proprio legame chimico. (l'energia di "legame" è  $\sim 0,2$  eV, « dell'energia di legame OH )





•  $C_6H_6$  (benzene)

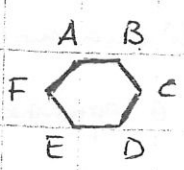
La struttura del



benzene è ad esagono regolare: ogni C fa un legame  $\sigma$  sia con i due carboni vicini, sia con un H; gli orbitali impegnati in questi legami sono ibridi  $sp^2$  (disposti a  $120^\circ$ ). Se diciamo  $x, y$  il piano della molecola, questi  $sp^2$  sono ottenuti combinando  $2s$ ,  $2p_x$  e  $2p_y$ : 3 dei 4 elettroni di valenza sono condivisi in legami  $\sigma$ ; rimane un elettrone nell'orbitale  $p_z$  in ogni C. Vediamo nei due schemi di Heitler London e MO-LCAO come determinare il comportamento di questi 6 elettroni.

- Schema di Heitler-London

Nessimilmente gli orbitali  $p_z$  si mescolano a due a due per dare un legame  $\pi$  ( $\Rightarrow$  legame doppio tra C)  $\Rightarrow$  si ha una delle strutture sopra; ma gli orbitali  $p_z$  non hanno una propensione a "inclinarsi" dalla parte di un carbonio vicino piuttosto che dell'altro  $\Rightarrow$  le due strutture sono equiprobabili e la vera struttura sarà una sovrapposizione delle due ( $\psi = \frac{\psi_1 \pm \psi_2}{\sqrt{2}}$ ). Come scriviamo le funzioni d'onda  $\psi_1$  e  $\psi_2$  nello schema Heitler-London.



Supponiamo di voler scrivere  $\psi_1$ , per cui le coppie di carboni tra cui c'è un legame doppio sono AB, CD, EF (per  $\psi_2$  saranno BC, DE, FA): per cui imponiamo

che due elettroni, 1 e 2, siano a formare il  $\pi$  tra A e B, gli elettroni 3 e 4 siano tra C e D e gli elettroni 5 e 6 facciano lo stesso tra E e F:  $\psi$  sarà il prodotto antisimmetrico di

$$\psi_{AB}^{HL}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \propto [u_A(\vec{r}_1)u_B(\vec{r}_2) + u_B(\vec{r}_1)u_A(\vec{r}_2)] \chi_{sing}$$

e analoghe per le altre due coppie di elettroni.

$$\Rightarrow \psi_1(\{\vec{r}_i\}) = \frac{1}{6!} \sum_{\sigma} (-1)^{\sigma} \psi_{AB}^{HL}(\vec{r}_{\sigma(1)}, \vec{r}_{\sigma(2)}) \psi_{CD}^{HL}(\vec{r}_{\sigma(3)}, \vec{r}_{\sigma(4)}) \psi_{EF}^{HL}(\vec{r}_{\sigma(5)}, \vec{r}_{\sigma(6)})$$

e lo stesso per  $\psi_2(\{\vec{r}_j\})$ . Se diciamo

$$\alpha = \langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle = \langle \psi_2 | H | \psi_2 \rangle \quad (\text{energia uguale nelle due configurazioni})$$

$$\gamma = \langle \psi_1 | H | \psi_2 \rangle$$

l'hamiltoniana, nella base di  $\psi_1$  e  $\psi_2$  è  $H = \begin{pmatrix} \alpha & \gamma \\ \gamma & \alpha \end{pmatrix}$  ed ha

autovalori  $E = \alpha \pm \gamma$  corrispondenti agli autovettori, appunto,

$$\psi = \frac{\psi_1 \pm \psi_2}{\sqrt{2}} \quad (\text{ma } \psi_1 \text{ e } \psi_2 \text{ sono ortogonali, almeno?})$$

$\gamma$  viene detta ENERGIA DI RISONANZA: è l'energia che il sistema guadagna "oscillando" tra le due configurazioni.

### Schema MO-LCAO

Scriviamo l'orbitale molecolare come  $\psi = \sum_{n=1}^6 c_n \phi_n$ . Trascurando

l'overlap il problema si riduce alla soluzione dell'equazione scalare

$\bar{H} \bar{c} = E \bar{c}$ . Se  $\alpha = \langle \phi_n | H | \phi_n \rangle$  e  $\beta$  termine di hopping, diciamo

da 0 solo se valutato tra orbitali atomici di atomi vicini, otteniamo

la seguente forma per  $\bar{H}$ :

$$\bar{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & \dots & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & & & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & & 0 \\ & & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & & & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & \dots & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \quad (\text{matrice } 6 \times 6 \text{ tri-diagonale})$$

I  $\beta$  fuori dalla tri-diagonale indicano che gli orbitali 1 e 6 sono legati tra loro dall'hamiltoniana, poiché si tratta di una molecola ciclica. L'equazione  $\bar{H} \bar{c} = E \bar{c}$  diventa un set di 6 equazioni

$$\alpha c_n + \beta (c_{n-1} + c_{n+1}) = E c_n \quad \text{con } c_0 = c_6, c_1 = c_7$$

Se scegliamo  $c_n = c_{n-1} e^{i\phi}$  si risolve l'equazione:

$$c_n [\alpha c_n + \beta (e^{-i\phi} + e^{i\phi})] = E c_n \Rightarrow E = \alpha + 2\beta \cos \phi$$

La condizione di periodicità dei coefficienti (ciclicità della molecola)

$$\text{impone: } c_7 = c_6 e^{i\phi} = \dots = c_1 e^{i6\phi} \Rightarrow \phi_k = \frac{\pi k}{3}$$

$$c_n(k) = e^{i\phi_k n} \quad ; \quad E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{\pi}{3} k\right)$$

$$\left( \sum_n c_n^*(k) c_n(k') = \delta_{kk'} \right)$$

H  
U  
C  
K  
E  
L

$$E_1 = E_5 = \alpha + \beta ; E_2 = E_4 = \alpha - \beta ; E_3 = \alpha - 2\beta ; E_6 = \alpha + 2\beta$$

Poichè  $\beta$  è negativo, l'energia dello stato fondamentale sarà

$$E_{g.s.} = E_6 = \alpha + 2\beta$$

### 2.3.4 - MO-LCAO e equazione di Hartree

## 2.4 - Moto dei nuclei in molecole biatomiche

Ora torniamo a discutere il moto dei nuclei che, nell'approssimazione di Born-Oppenheimer, è data dalle equazioni

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{R}} + E_s(\vec{R}) \right] \chi(\vec{R}) = E \chi(\vec{R})$$

in cui  $E_s(\vec{R})$  è l'energia del sistema elettronico e funge da potenziale effettivo (si è trascurato l'effetto del termine cinetico dei nuclei sulla f.d'onda elettronica).  $E_s(\vec{R})$  è l'energia dello stato elettronico  $u_s$ .

In questa approssimazione si ha trascurato sia le derivate di  $u_s$  rispetto ad  $R$ , sia quelle angolari, i.e. il contributo di  $\vec{N}^2$  (energia cinetica rotazionale). Trascuriamo solo le derivate rispetto ad  $R$ :

$$\begin{aligned} \langle u_s | T_N | u_s \rangle \chi(\vec{R}) + [E_s(R) - E] \chi(\vec{R}) &= 0 \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \chi(\vec{R}) \right) + \left[ \frac{\langle u_s | \vec{N}^2 | u_s \rangle}{2\mu R^2} + E_s(R) \right] \chi(\vec{R}) &= E \chi(\vec{R}) \end{aligned}$$

( $\langle u_s | \vec{N}^2 | u_s \rangle \chi(\vec{R}) \equiv \langle u_s | \vec{N}^2 | u_s \chi \rangle$ ; scritto come sopra sembra non agisca su  $\chi(\vec{R})$  e non avrebbe senso l'approssimazione di Born-Oppenheimer;  $\langle u_s | \vec{N}^2 | u_s \rangle$  è ancora un operatore - che può dipendere dai numeri quantici degli orbitali elettronici -)

Scriviamo ora  $\vec{K} = \vec{N} + \vec{L}$ ;  $\vec{L}$  è il momento angolare elettronico,  $\vec{N}$  è quello del moto relativo dei nuclei,  $\vec{K}$  è quello totale (sono tutti riferiti al c.d.m.). In questo modo possiamo scrivere:

$$\langle u_s | \vec{N}^2 | u_s \rangle \chi(\vec{R}) = \langle u_s | (\vec{K}^2 + \vec{L}^2 - 2\vec{K} \cdot \vec{L}) | u_s \rangle \chi(\vec{R}) =$$

$$\left[ \vec{K} \cdot \vec{L} = K_x L_x + K_y L_y + K_z L_z = K_x L_x + K_y L_y + L_z^2 \right]$$

$$\left[ \text{poiché } N_z = 0 \quad (N_z = \vec{R} \cdot \vec{N} = \vec{R} \cdot (\vec{R} \times \vec{P}_R) = 0) \right]$$

$$\begin{aligned} &= \langle u_s | (\vec{K}^2 - L_z^2 + L_x^2 + L_y^2 - 2K_x L_x - 2K_y L_y) | u_s \rangle \chi = \\ &= \hbar^2 [K(K+1) - L^2] \chi(\vec{R}) + \langle u_s | L_z^2 + L_y^2 | u_s \rangle \chi(\vec{R}) \end{aligned}$$



Si è imposto che la funzione d'onde totale sia autovalore di  $\vec{K}^2$  (lo è ovviamente di  $L_z$ , poiché tale operatore agisce sulle coordinate elettroniche nel body-fixed frame):

$$\vec{K}^2 \psi = k^2 k(k+1) \psi ; L_z \psi = \chi(\vec{R}) \cdot L_z u_s = \pm k \Lambda \psi$$

(il momento angolare totale  $\vec{K}^2$  dev'essere una costante del moto)

I termini  $K_x L_x + K_y L_y$  hanno valore medio nullo su  $u_s$ :

$u_s$  è autovalore di  $L_z$

$$\Rightarrow \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\hbar^2 k(k+1)}{2\mu R^2} = \frac{\hbar^2 \Lambda^2}{2\mu R^2} + \frac{\langle L_x^2 + L_y^2 \rangle_{u_s}}{2\mu R^2} + E_s(R) \right] \chi(\vec{R}) = E \chi(\vec{R})$$

•  $\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} k(k+1)$  è un termine cinetico rotazionale, in cui  $k = \Lambda, \Lambda+1, \dots$

•  $\frac{\hbar^2 \Lambda^2}{2\mu R^2}$  è il contributo rotazionale degli elettroni attorno all'asse della molecola.

•  $\frac{\hbar^2 \langle L_x^2 + L_y^2 \rangle_{u_s}}{2\mu R^2} - \frac{\hbar^2 \Lambda^2}{2\mu R^2}$  è piccola perturbazione (poiché manca elettroni molto minore di quella ionica)

Le soluzioni dell'equazione ionica sono fattorizzabili in parte radiale e parte angolare, poiché abbiamo un potenziale effettivo centrale:

$$V_{\text{eff}}(R) \cong E_s(R) + \frac{\hbar^2 k(k+1)}{2\mu R^2}$$

La soluzione si può scrivere nel seguente modo:

$$\chi(R, \theta, \phi) = \frac{1}{R} y(R) \hat{Y}_{k m_k}(\theta, \phi)$$

$\hat{Y}_{k m_k}$  sono generalizzazioni delle armoniche sferiche: sono autofunzioni di  $\vec{K}^2$  e di  $K_z$  (non  $K_x$ ) e dipendono dal valore del momento angolare  $L_z$ : per  $\Lambda=0$  si hanno le armoniche sferiche  $Y_{lm}(\theta, \phi)$ .

Ora vediamo le vibrazioni della molecola.

Sostituendo la forma di  $X$  separata nell'equazione ionica si ottiene un'equazione radiale

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} y''(R) + E_s(R) y = \left( E - \frac{\hbar^2 k(k+1)}{2\mu R^2} \right) y$$

In prima approssimazione possiamo considerare armonico il potenziale  $E_s(R)$  per piccoli spostamenti dal minimo;

inoltre supponiamo che il momento di inerzia della molecola non cambi per piccoli allungamenti.

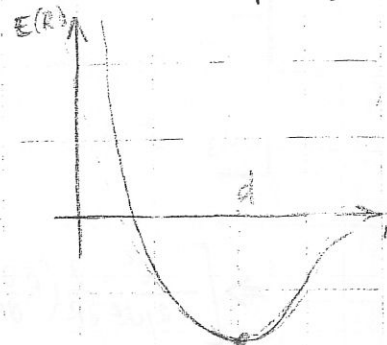
Sostituiamo  $E_s(R) \mapsto E_s(d) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_s}{\partial R^2} \bigg|_d (R-d)^2$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu} y_k''(R) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_s}{\partial R^2} \bigg|_d (R-d)^2 y_k = \left( E - E_s(d) - \frac{\hbar^2 k(k+1)}{2\mu d^2} \right) y_k$$

$\frac{1}{R^2} \mapsto \frac{1}{d^2}$

$\mu \omega_s^2 = k_s$

$E_v = \text{energia}$



vibrazionale della molecola

posto  $x = R - d$  si ha l'equazione di un oscillatore armonico

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} y_k''(x) + \frac{1}{2} \mu \omega_s^2 x^2 y_k = E_v y_k(x)$$

ove la frequenza è legata alla curvatura del potenziale nel punto di minimo e le energie di vibrazione sono

$$E_v = \hbar \omega \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

Le soluzioni radiali (che bene approssimano l'andamento intorno alla posizione di equilibrio) sono

$$y_{v,k}(R) \approx N H_v \left( \frac{R-d}{\sqrt{2} \sigma} \right) e^{-\frac{(R-d)^2}{4\sigma^2}} \quad \sigma^2 = \frac{\hbar}{2\mu \omega}$$

On La soluzione per  $y$  deve rispettare la condizione al contorno  $y(0) = 0$ : la soluzione approssimata non rispetta questa condizione, ma risulta molto localizzata attorno ad  $R=d$  (il termine gaussiano "moriva" molto rapidamente  $y(R)$ , e  $y(0)$  è molto piccolo).

Quindi vediamo che in questa approssimazione possiamo scrivere

$$E \equiv E_{v,k}^s = E_s(d) + \frac{k^2 k(k+1)}{2\mu d^2} + E_v$$

$$B k(k+1)$$

$$B = \frac{k^2}{2\mu d^2} \equiv \text{costante rotazionale}$$

Oss: vediamo che in assenza di campi esterni l'energia è indipendente dal numero quantico  $M_k \Rightarrow$  si avrà una degenerazione

- $2(2k+1)$  per gli stati elettronici con  $\Lambda \neq 0$ ;  $\Lambda=2$   $k=2$
- $2k+1$  per gli stati elettronici  $\Sigma$  ( $\Lambda=0$ )

(gli stati con  $\Lambda \neq 0$  sono doppiamente degeneri nel termine cinetico dovuto alle rotazioni attorno all'asse  $\bar{z}$  (internucleare))

## 2.4.1. Correzioni anarmoniche

Il potenziale efficace  $E_s(R)$  è approssimabile ad un potenziale armonico solo per  $|R-d|$  molto piccolo: introduciamo delle CORREZIONI ANARMONICHE al potenziale; un'approssimazione esplicita al potenziale (posto  $E_s(\infty)=0$ ) è il potenziale di Morse

$$V_M(R) = E_s(d) \left(1 - e^{-\alpha(R-d)}\right)^2 + E_s(d)$$

Per un potenziale di questo tipo l'equazione di Schrödinger è risolvibile esattamente e dà due livelli di energia

$$E_v = h\nu \left[ \left(v + \frac{1}{2}\right) - \beta \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \right] \quad \text{con } \beta = \frac{h\nu_0}{4E_s(d)} \ll 1$$

$\beta$  è detto COEFFICIENTE DI ANARMONICITÀ.

Sviluppando in serie  $V_M$  e  $E_s(R)$  si trova, uguagliando i coefficienti del secondo ordine:  $\alpha^2 = \frac{k_s}{2E_s(d)} = \frac{\partial^2 E_s / \partial R^2}{2E_s(d)}|_d$

Il coefficiente  $\alpha$  è quindi legato alla curvatura del potenziale nel suo minimo.

Oss il potenziale di Morse approssima meglio il potenziale in un intervallo all'incirca ampio attorno ad  $R=d$ , ma non ha lo stesso andamento asintotico a 0 e  $\infty$ :

- in 0 è finito, mentre  $E_v \rightarrow \infty$ :

- a  $\infty$  va a 0 esponenzialmente, non dando conto delle interazioni di Van der Waals ( $\sim R^{-6}$ ).

I livelli energetici sono comunque piuttosto accesi.

## 2.4.2 - Distorsione centrifuga

Un'altra approssimazione da sistemi è quella per cui si suppone che la molecola sia un rotatore rigido: in realtà, per la rotazione, la molecola si allunga e il suo momento d'inerzia aumenta.

$\Rightarrow$  c'è un accoppiamento tra moto vibrazionale e rotazionale.

Tornando all'approssimazione di potenziale armonico, poniamo inoltre che il termine di energia rotazionale compaia uno spostamento della posizione di equilibrio:

$$\frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 + \frac{k^2 k(k+1)}{2 \mu d^2 (1 + \frac{x}{d})^2} \approx \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 + B k(k+1) \left(1 - \frac{2x}{d}\right) =$$

$$= \frac{\mu \omega^2}{2} \left( x - \underbrace{\frac{2 B k(k+1)}{\mu \omega^2 d}}_{x_0} \right)^2 - \underbrace{\frac{2 B^2 k^2 (k+1)^2}{\mu \omega^2 d^2}}_{\frac{\mu \omega^2}{2} x_0^2}$$

$\Rightarrow$  la lunghezza di equilibrio della molecola in rotazione aumenta di una quantità  $x_0$ ; l'energia diminuisce di un termine  $\frac{\mu \omega^2}{2} x_0^2$ , poiché la maggior lunghezza della molecola fa sì che il suo momento d'inerzia aumenti  $\Rightarrow$  diminuisca l'energia rotazionale.

$$E_{v,k} = h \omega \left( v + \frac{1}{2} \right) + B k(k+1) - \frac{2 B^2 k^2 (k+1)^2}{\mu \omega^2 d^2}$$

Oss: le correzioni anarmoniche sono tanto più grandi quanto più ci si allontana dalla posizione di equilibrio  $d \Rightarrow$  questa approssimazione vale per piccole energie rotazionali ( $k$  piccolo).



## 2.5 - Moto dei nuclei in molecole poliatomiche

### 2.5.1 - Rotazioni

Clamificante, per un generico corpo rigido l'energia rotazionale è

$$E = \frac{1}{2} \vec{\omega}^T \bar{\mathbf{I}} \vec{\omega} \quad (\bar{\mathbf{I}} \text{ tensore simmetrico detto TENSORE D'INERZIA})$$

e il momento angolare è  $\vec{L} = \bar{\mathbf{I}} \vec{\omega}$  ( $\vec{\omega}$  velocità angolare del corpo).

Poiché  $\bar{\mathbf{I}}$  è simmetrico si può sempre trovare una base ortogonale rispetto alla quale  $\bar{\mathbf{I}} = \begin{pmatrix} I_a & 0 & 0 \\ 0 & I_b & 0 \\ 0 & 0 & I_c \end{pmatrix}$ . In questa base  $L_a = I_a \omega_a$  e così per  $b$  e  $c$ .

In questo modo  $E = \frac{L_a^2}{2I_a} + \frac{L_b^2}{2I_b} + \frac{L_c^2}{2I_c} \equiv H$  (se interpretiamo gli  $L$  come operatori). Ci sono diverse semplificazioni in alcuni casi.

Rotatore sferico -  $\text{CH}_4$

Nel caso della molecola di metano (struttura tetraedica regolare)

il tensore d'inerzia è proporzionale all'identità ( $I_a = I_b = I_c$ ): l'hami-

toniana è quindi  $H = \frac{1}{2I} (L_a^2 + L_b^2 + L_c^2) = \frac{\vec{L}^2}{2I}$  (con  $\vec{L}$  momento angolare totale dei nuclei)  $\Rightarrow$  livelli uguali al caso biatomico.

Trottola simmetrica  $\text{NH}_3$

La molecola di ammoniaca  $\text{NH}_3$  è un esempio di molecola che, classicamente, costituisce una trottola simmetrica ( $I_a = I_b \neq I_c$ ). Anche

in questo caso l'hamiltoniana si può semplificare:

$$H = \frac{L_a^2}{2I_a} + \frac{L_b^2}{2I_b} + \frac{L_c^2}{2I_c} \left( + \frac{L_c^2}{2I_a} - \frac{L_c^2}{2I_a} \right) = \frac{\vec{L}^2}{2I_a} + \frac{L_c^2}{2} \left( \frac{1}{I_c} - \frac{1}{I_a} \right)$$

i.e. si può scrivere come la somma dell'hamiltoniana di un rotatore sferico e di un rotatore piano di momento di inerzia

$$\bar{\mathbf{I}} = \left( \frac{1}{I_c} - \frac{1}{I_a} \right)^{-1}$$

Il fatto interessante è che gli operatori

$\vec{L}^2, L_z, L_c$  formano un set di variabili compatibili (demonstrare che i primi due sono riferiti ad un sistema di riferimento inerziale qualsiasi, l'ultimo rispetto al sistema solidale con la molecola (mom. ang. rispetto a uno dei tre assi principali d'inerzia)).

$\Rightarrow$  poniamo etichettare gli stati rotazionali delle molecole con i

numeri quantici  $K, M_K, M_C$ , t.c.

$$\hat{L}^2 \psi = \hbar^2 K(K+1) \psi ; L_z \psi = \hbar M_K \psi ; L_c \psi = \hbar M_C \psi$$

[En: deve verificarsi che  $-K \leq M_K, M_C \leq K$ ]

Ora, poiché  $L_z$  non compare nell'hamiltoniana (l'energia di rotazione non può dipendere dall'orientazione della molecola) si ha

una degenerazione (per assegnato valore di  $K$ ) di ordine  $2K+1$  (nel caso di un rotatore sferico la degenerazione è di ordine  $(2K+1)^2$ , poiché l'energia non dipende da  $M_C$ ) -

Per una generica molecola poliatomiche l'orientazione nello spazio è data da 3 angoli di Eulero  $\Rightarrow$  servono 3 numeri quantici per lo stato rotazionale. CHIARIRE

## 2.5.2 - Vibrazioni

Indichiamo con  $K$  un atomo della molecola poliatomiche (avente  $N$  atomi)

Diciamo  $u_\alpha(K)$  lo spostamento dalla posizione di equilibrio dell'atomo

$K$  lungo la direzione  $\alpha$  ( $K=1, \dots, N$ ;  $\alpha=x, y, z$ ).

$$E(\{\vec{R}_i\}) \approx E(\{\vec{R}_i^{(0)}\}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{K, K' \\ \alpha, \alpha'}} \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial u_\alpha(K) \partial u_{\alpha'}(K')}}_{\phi_{\alpha\alpha'}(K, K')} u_\alpha(K) u_{\alpha'}(K')$$

Approssimiamo al secondo ordine il potenziale efficace dell'equazione ionica (come nel caso delle molecole biatomiche);  $\phi_{\alpha\alpha'}(K, K')$  si

dice COSTANTE DI FORZA.  $E$  è l'energia del sistema elettronico.

Poniamo ora i nuclei come oggetti classici e scriviamo le equazioni del moto (equazioni di Newton):

$$m_K \ddot{u}_\alpha(K, t) = F_\alpha(K, t) = - \frac{\partial E}{\partial u_\alpha(K)} = - \sum_{\alpha', K'} \phi_{\alpha\alpha'}(K, K') u_{\alpha'}(K')$$

sono  $3N$  equazioni ( $3N$  oscillatori armonici accoppiati)

Potremo pensare di cercare soluzioni del tipo

$$u_\alpha(K, t) = \frac{e_\alpha(K)}{\sqrt{m_K}} e^{-i\omega t}$$

(la dipendenza temporale dell'energia contenuta in un fattore di fase oscillante; l'ampiezza di oscillazione è un oggetto costante che dipende dalla massa dello ione)  $\Rightarrow$  si hanno le seguenti  $3N$  equazioni

$$-\omega^2 \sqrt{m_K} e_\alpha(K) = -\sum_{\alpha', K'} \frac{\phi_{\alpha\alpha'}(K, K')}{\sqrt{m_{K'}}} e_{\alpha'}(K')$$

in cui dobbiamo determinare gli  $\omega$  e gli  $e_\alpha(K)$ . Si

risolve un problema agli autovalori per una matrice  $3N \times 3N$ .

$$\omega^2 \vec{e} = \bar{D} \vec{e} \quad ; \quad \bar{D} = \{D_{\alpha\alpha'}(K, K')\} = \left\{ \frac{\phi_{\alpha\alpha'}(K, K')}{\sqrt{m_K m_{K'}}} \right\}$$

$\bar{D}$  è detta **MATRICE DINAMICA**.

Si otterranno  $3N$  frequenze caratteristiche e altrettanti autovettori (modi normali di oscillazione). Nel caso di una molecola, però, si hanno solo  $3N-6$  modi di oscillazione (6 sono i gradi di libertà di traslazione e rotazione  $\Rightarrow$  6 frequenze caratteristiche sono nulle). Trovate le soluzioni del problema classico possiamo

diagonalizzare anche l'hamiltoniana quantistica, attraverso un cambio di coordinate. Per l'autovettore  $j$ -esimo:  $\vec{e}^{(j)} (\Leftrightarrow \omega_j \neq 0)$

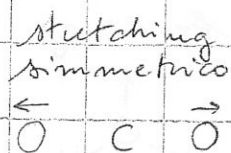
$$q_j = \sum_{\alpha, K} e_\alpha^{(j)}(K) u_\alpha(K) \sqrt{m_K}$$

L'hamiltoniana, in queste nuove variabili, diventa l'hamiltoniana di  $3N-6$  oscillatori armonici disaccoppiati:

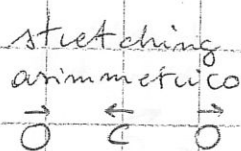
$$H = \sum_j \left\{ P_j^2 + \frac{1}{2} \omega_j^2 q_j^2 \right\} \quad \rightarrow \quad E_{\text{vib.}} = \sum_j h \omega_j \left( n_j + \frac{1}{2} \right)$$

Esempi

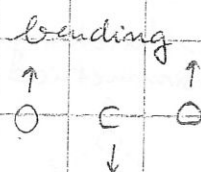
•  $\text{CO}_2$        $\text{O}=\text{C}=\text{O}$       3 atomi  $\Rightarrow 3 \cdot 3 - 6 = 3$  modi di oscillazione



modo pari  
(g)



modi dispari  
(u)



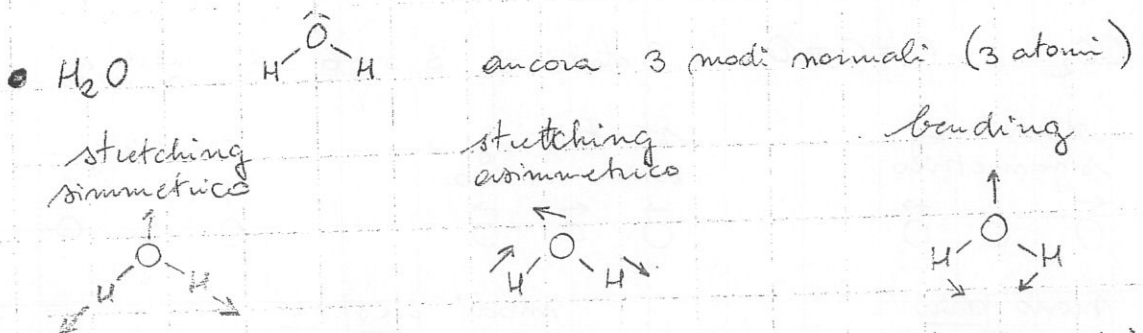
Per determinare la forma dei modi normali sono, in generale, sufficienti considerazioni di simmetria della molecola (non è necessario conoscere la matrice dinamica): se vogliamo conoscere le frequenze proprie bisogna risolvere l'equazione agli autovalori.

I modi di oscillazione dovranno rispettare le simmetrie della molecola: in questo caso si ha la simmetria per inversione rispetto al centro di massa  $\Rightarrow$  anche i modi normali avranno questo carattere di parità o disparità ( $g$  o  $u$ ). Per le molecole con simmetria per inversione rispetto al centro di massa valgono le seguenti proprietà (vedi più avanti per gli spettri molecolari):

- i modi  $u$  si possono accoppiare con il campo elettrico esterno ed avere uno spettro infrarosso (non Raman);
- viceversa, i modi  $g$  si vedono solo nello spettro Raman (non hanno spettro infrarosso).

Questo perché i modi  $u$  modulano il momento di dipolo elettrico della molecola (la molecola, deformandosi asimmetricamente ha un momento di dipolo) ma non la polarizzabilità elettronica (un legame si allunga, l'altro si accorcia nello stretching asimmetrico; non variano le lunghezze di legame nel bending).

Succede l'opposto per i modi  $g$ .



Tipicamente gli stretching hanno frequenza più alta del bending. Non distinguiamo più modi pari o dispari.



## 2.6 - Spettri molecolari (di molecole biatomiche)

Distinguiamo in spettri roto-vibrazionali (tra cui gli spettri puramente rotazionali) e spettri elettromagnetici: i primi sono dovuti alle transizioni tra diversi stati ionici (che non coinvolgono transizioni elettroniche); i secondi invece danno conto di transizioni sia elettroniche che ioniche.

### 2.6.1 - Spettri roto-vibrazionali

Cominciamo con gli spettri roto-vibrazionali di molecole biatomiche: spettri di assorbimento o emissione di radiazione elettromagnetica (eteropolari) e scattering (omopolari).

In approssimazione di dipolo le molecole omopolari non possono avere spettri di emissione/assorbimento roto-vibrazionale, se non sono soggette ad una transizione elettronica: ciò è dovuto al fatto che queste non hanno un momento di dipolo permanente per questioni di simmetria. Per misurare l'energia vibrazionale di molecole biatomiche omopolari dobbiamo utilizzare un metodo diverso: misuriamo lo scattering elastico e anelastico di fotoni. Il primo è detto di RAYLEIGH, il secondo di RAMAN; entrambi sfruttano la variazione di polarizzabilità elettrica della molecola <sup>pu</sup> quando lo spettro vibrazionale (e per le rotazioni?)

L'effetto Raman legato alle vibrazioni è dovuto, abbiamo detto, alla variazione della polarizzabilità della molecola a causa della contrazione e dell'allungamento periodici. Il momento di dipolo (indotto) della molecola è

$$D = \alpha(R) \cdot E_0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad \omega = \text{frequenza radiazione incidente}$$

Poniamo supporre che la frequenza  $\omega$  sia  $\ll$  delle frequenze di eccitazioni elettroniche  $\Rightarrow$  gli elettroni rispondono in modo adiabatico alla radiazione  $\Rightarrow$  poniamo supporre che  $\alpha$  sia la polarizzabilità statica della molecola: essa dipende dalla distanza internucleare  $\Rightarrow \alpha(R) \approx \alpha(d) + \alpha'(d) \cdot \frac{(R-d)}{r}$

$$R-d = r = r_0 (e^{i\omega_0 t} + e^{-i\omega_0 t}) \quad (\omega_0 \text{ freq. propria della molecola})$$

$\Rightarrow$  in approssimazione al 1° ordine della polarizzabilità della molecola il momento di dipolo è dato dalla somma di due termini:

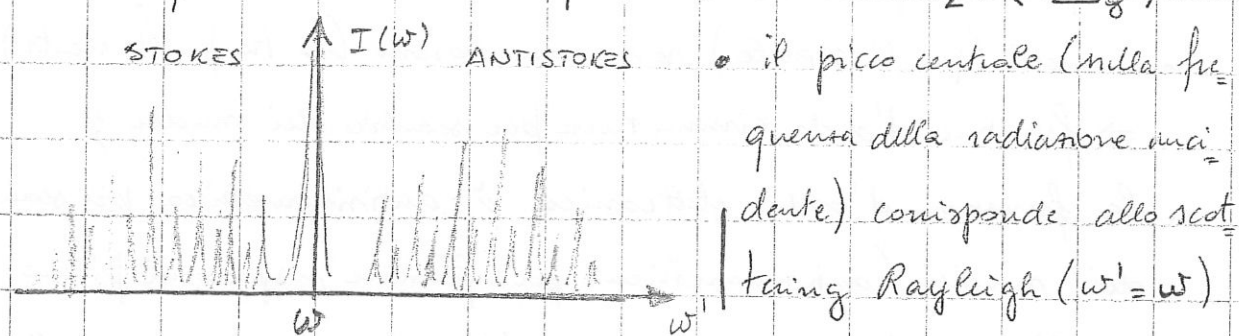
$$D(t) \approx \underbrace{\alpha(d) E_0 \cdot (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})}_{\text{contributo allo scattering elastico (Rayleigh)}} + \underbrace{\alpha'(d) \cdot E_0 \cdot \left[ e^{i(\omega+\omega_0)t} + e^{-i(\omega+\omega_0)t} + e^{i(\omega-\omega_0)t} + e^{-i(\omega-\omega_0)t} \right]}_{\text{contributo allo scattering anelastico (Raman)}}$$

Ess: la sezione d'urto per lo scattering Rayleigh è molto piccola (i.e. il fenomeno di diffusione è molto poco probabile)  $\Rightarrow$  bisogna utilizzare una luce laser molto intensa per osservare lo spettro Rayleigh.

Per quanto riguarda lo spettro Raman: nella diffusione anelastica si possono osservare due diversi processi. Il fotone incidente potrebbe perdere energia cedendola alla molecola (la radiazione scattata ha frequenza  $\omega' < \omega$ ): le linee spettrali che corrispondono a questo processo costituiscono lo SPETTRO

STOKES (viene prodotta un'eccitazione rotazionale e/o vibrazionale  $\Rightarrow E_f > E_i$ ); può avvenire anche che il fotone scattato sia più energetico di quello incidente ( $\omega' > \omega$ ); in questo caso le linee spettrali corrispondenti formano lo SPETTRO ANTISTOKES (si distingue una eccitazione vibrazionale a favore della creazione di un fotone - o rotazionale -). Tipicamente lo spettro Stokes è più intenso di quello anti-Stokes: ciò è dovuto al fatto che a temperatura ambiente ( $\sim 300$  K) la maggior parte delle molecole si trovano nello stato <sup>roto-</sup>vibrazionale fondamentale  $\Rightarrow$  non è possibile distinguere un'eccitazione, ma solo crearla (per le vibrazioni l'intensità è proporzionale al fattore di Bose - vedi più avanti una meccanica statistica - per lo spettro anti-Stokes, al fattore di Bose + 1 per lo spettro Stokes).

Es.: spettro rotazionale per la molecola  $H_2$  ( $^1\Sigma_g^+$ )



- i picchi a destra sono le linee Antistokes, quelle a sinistra sono le linee Stokes.
- l'alternanza picco alto - picco basso è dovuta alla presenza di due tipi di idrogeno (para  $\equiv$  singoletto  $\leftrightarrow$   $K$  pari; orto  $\equiv$  tripletto  $\leftrightarrow$   $K$  dispari): le linee per i  $K$  dispari saranno 3 volte più intense di quelli per i  $K$  pari. Infatti:
  - i nuclei sono fermioni di spin  $1/2$  ( $\Rightarrow$  gli spin nucleari si combinano in stati di tripletto e di singoletto ( $I = 0, 1$ ))
  - $\Rightarrow$  la funzione d'onda complessiva deve essere antisimmetrica

metrica rispetto allo scambio dei nuclei;

- lo stato  $^1\Sigma_g^+$  è simmetrico rispetto allo scambio dei nuclei (purché data dal prodotto delle parità per inversione rispetto al centro e rispetto al piano per l'asse della molecola)
- la simmetria è quella della parte ionica della funzione d'onda ed essendo lo stato elettronico di tipo  $\Sigma$

$$\psi = \underbrace{u_{el}(\vec{R}, \{\vec{r}_i\})}_{u_{el}(-\vec{R}, \{\vec{r}_i\})} \frac{Y_n(R)}{R} \underbrace{Y_{KM_K}(\theta, \phi)}_{(-1)^K Y_{KM_K}(\pi - \theta, \phi + \pi)} \times \{\text{spin nucleare}\}$$

$$\Rightarrow Y_{KM_K}(\theta, \phi) \times \{\text{spin nuc.}\} \quad \text{antisimmetrica}$$

$$\Leftrightarrow (\text{tripletto} \leftrightarrow K \text{ dispari}) \quad \text{e} \quad (\text{singoletto} \leftrightarrow K \text{ pari})$$

Es.: spettro rotazionale per la molecola  $O_2$  ( $^3\Sigma_g^-$ )

In questo caso si osservano solo le linee corrispondenti ai

$K$  dispari. Infatti:

- i nuclei (per  $O$  stabile) sono dei bosoni (16 tra prot. e neutr.)  
 $\Rightarrow$  funzione d'onda simmetrica per scambio dei nuclei;
- la funzione d'onda elettronica è antisimmetrica per scambio dei nuclei (antisimmetrica per riflessione rispetto al piano per l'asse internucleare, simmetrica per inversione rispetto al centro di massa);
- la simmetria è l'opposto di quella della parte ionica ed essendo ancora uno stato  $\Sigma$  la sua parte angolare sarà ancora  $\propto Y_{KM_K}(\theta, \phi)$ ;

$$\Rightarrow u_{el} \times Y_{KM_K} \quad \text{simmetrica} \quad \Rightarrow Y_{KM_K} \quad \text{antisimmetrica}$$

$$\Leftrightarrow K \text{ dispari.}$$



Ora vediamo il caso di spettri roto-vibrazionali di molecole eteropolari: queste hanno un momento di dipolo permanente che si accoppia con la radiazione elettromagnetica esterna.

L'operatore momento di dipolo  $\vec{D}$  (in generale)

$$\vec{D} = e_0 \left( \sum_i \vec{R}_i - \sum_j \vec{r}_j \right) = \vec{D}_{\text{nuc.}} + \vec{D}_{\text{el}}$$

che per le molecole biatomiche diventa

$$\vec{D} = -e_0 \sum_i \vec{r}_i + e_0 (\vec{R}_A z_A + \vec{R}_B z_B)$$

Per le eteropolari il valore medio di  $\vec{D}$  calcolato sullo stato elettronico non è nullo e dipende da  $\vec{R}$ : possiamo scrivere che sia uguale a  $e_0 z_{\text{eff}} \vec{R}$ .

Ora diciamo che gli stati iniziale e finale della transizione siano

$$|i\rangle = |v, k, M_k\rangle \propto u_s \chi_{v k M_k}^{(s)}(R, \theta, \phi)$$

$$|f\rangle = |v', k', M'_k\rangle \propto u_{s'} \chi_{v' k' M'_k}^{(s')}(R, \theta, \phi)$$

(la parte elettronica non varia)

La probabilità di transizione, in approssimazione di dipolo con una radiazione con polarizzazione  $\vec{\epsilon}$ , è

$$P(|i\rangle \rightarrow |f\rangle) \propto |\langle i | \vec{D} \cdot \vec{\epsilon} | f \rangle|^2$$

$$\begin{aligned} \langle i | \vec{D} \cdot \vec{\epsilon} | f \rangle &= \langle i | (d + \alpha) \hat{n} \cdot \vec{\epsilon} \cdot e_0 z_{\text{eff}} | f \rangle_N = \hat{n} = \frac{\vec{R}}{R} \\ &= e_0 z_{\text{eff}} \vec{\epsilon} \left[ \underbrace{\langle i | \hat{n} \cdot d | f \rangle_N}_* + \underbrace{\langle i | \hat{n} \cdot \alpha | f \rangle_N}_{**} \right] = \end{aligned}$$

\* dà contributo allo spettro permanente rotazionale (se varia la parte vibrazionale l'integrale è nullo)

\*\* dà contributo allo spettro roto-vibrazionale

(si può vedere fattorizzando entrambi i termini in una parte angolare - rotazionale - e una radiale - vibrazionale -)

$$\begin{aligned} &= e_0 z_{\text{eff}} \vec{\epsilon} \left[ \langle i_v | f_v \rangle \langle i_r | \hat{n} | f_r \rangle d + \right. \\ &\quad \left. + \langle i_v | \alpha | f_v \rangle \langle i_r | \hat{n} | f_r \rangle \right] \neq 0 \Leftrightarrow \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} \Delta v = v' - v = \pm 1 & (\text{dalle prop. delle autofun. dell'osc. armonico}) \\ \Delta K = K' - K = \begin{matrix} \Lambda \neq 0 \\ 0 \end{matrix}, \pm 1 & (\Delta K = \pm 1 \text{ per gli stati ellettr.}) \\ \Delta M_K = M'_K - M_K = 0, \pm 1 & (\text{a seconda della polarizzazione dell'onda}) \end{cases}$$

Ess. si ha utilizzato il fatto che per la simmetria di rotazione della molecola attorno all'asse internucleare il momento di dipolo elettrico è // all'asse internucleare (la media valutata integrando sulle coordinate elettroniche).

Per una certa transizione vibrazionale (e.g.  $\Delta v = +1$ ) distinguiamo diverse bande a seconda di  $\Delta K$ :

- $\Delta K = +1 \Rightarrow R \text{ BRANCH}$

$$h\nu^R = \Delta E_{(v,K) \rightarrow (v+1, K+1)} = 2B(K+1) + h\nu_0$$

- $\Delta K = -1 \Rightarrow P \text{ BRANCH}$

$$h\nu^P = \Delta E_{(v,K) \rightarrow (v+1, K-1)} = -2BK + h\nu_0$$

- $\Delta K = 0 \Rightarrow Q \text{ BRANCH}$  (non c'è per stati  $\Sigma$ )

$$h\nu^Q = \Delta E_{(v,K) \rightarrow (v+1, K)} = h\nu_0$$

(in cui  $\omega_0$  è la frequenza propria di oscillazione della molecola alla distanza di equilibrio in appr. armonica; sono trascurati gli effetti anarmonici e la distorsione centrifuga)

Da questo spettro è possibile misurare lunghezza delle molecole e frequenza caratteristica di oscillazione.

In questa approssimazione infatti (potenziale armonico, rotatore rigido)

- il gap di due livelli contigui nella P branch o nelle

R branch è  $2B/h$  (in termini di frequenza - pulsazione - ;  $2B$  in termini di energia) da cui si può ricavare la lunghezza della molecola ( $B$  contiene il momento d'inerzia  $I = \mu d^2$ ) ;

- la separazione tra le prime linee della P branch e della R branch (separazione tra le due bande) è di  $4B/h$  (o  $4B$  in termini di energia): il punto medio dell'intervallo di separazione è esattamente l'energia vibrazionale  $h\nu_0$ , che dà immediatamente la frequenza di oscillazione (chimica).

Oss : tutte queste bande cadono nello spettro infrarosso -

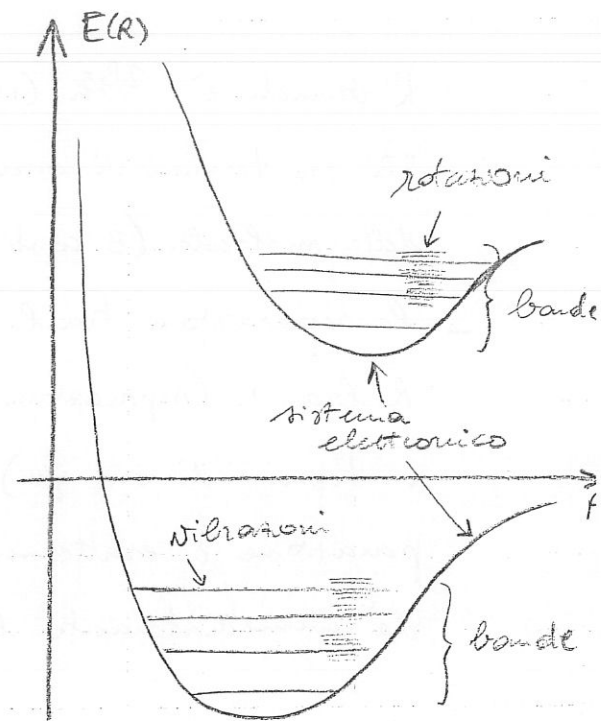
Oss : la separazione delle linee spettrali nella P o nella R branch non è costante, ma dipende dallo stato rotazionale per la distorsione centrifuga : quanto più rapidamente la molecola ruota, tanto più importanti sono le correzioni anarmoniche e del momento d'inerzia (vedi fig. 11.3 pg 546, Bransden-Joachain).

## 2.6.2. Spettri elettronici

Le transizioni che comportano un cambiamento nello stato elettronico hanno uno spettro di assorbimento/emissione che cade anche nel visibile e nell'ultravioletto.

Per il fatto che in ogni "configurazione elettronica" vi siano possibili transizioni rotovibrazionali (che coinvolgono stati separati da gap energetici molto minori) fa sì che lo spettro elettronico sia costituito da **BANDE** :

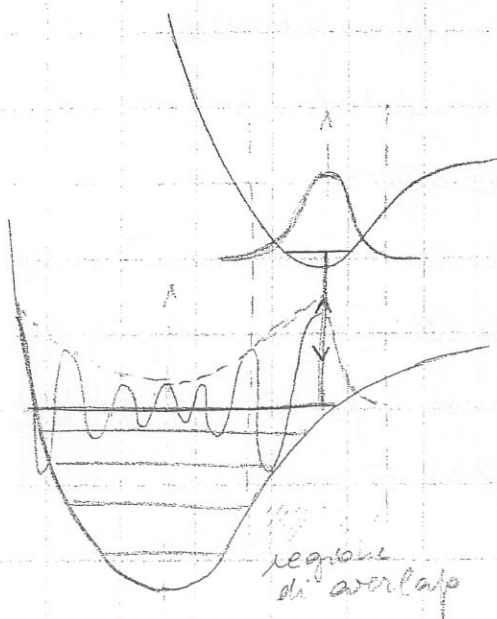
- ciascuna banda corrisponde ad una particolare transizione vibrazionale e al suo interno si riconosce una STRUTTURA FINE dovuta alle transizioni rotazionali.
- le bande, complessivamente si dicono formare un SISTEMA DI BANDE.



## Principio di Franck-Condon

Questo principio consiste nel considerare le transizioni elettroniche istantanee rispetto alle transizioni ioniche: in uno schema come quello sopra le transizioni elettroniche sono rappresentate da linee verticali (secondo questo principio) - sono le più probabili -

Si può vedere che quindi stati vibrazionali "a bassa energia" (fondamentale o poco eccitato) in un sistema con config. elettronica A possono transire a stati vibrazionali "molto" eccitati in un'altra configurazione elettronica B: ciò è dovuto alla forma delle



autofunzioni dell'oscillatore armonico. Le f.d'onde dello stato fond. è molto localizzata attorno al minimo del potenziale, mentre quelle di uno stato eccitato è molto più localizzata sui punti di inversione del moto classico  $\Rightarrow$  l'overlap è abbastanza grande perché la transizione sia molto probabile.



Più formalmente, se gli stati iniziale e finale sono

$$|i\rangle = u_s \cdot \frac{y_{\nu}^{(s)}(R)}{R} {}^1y_{h_{KM_K}}(\theta, \phi)$$

$$|f\rangle = u_{s'} \cdot \frac{y_{\nu'}^{(s')}(R)}{R} {}^1y_{h_{K'M'_K}}(\theta, \phi)$$

troviamo che, per  $u_s \neq u_{s'}$  (e in particolare  $\langle u_s | u_{s'} \rangle = 0$ )

il operatore dipolo elettrico  $\vec{D} = -e_0 \sum_i \vec{r}_i + e_0 Z_A \vec{R}_A + e_0 Z_B \vec{R}_B$

avrà elemento di matrice  $\langle i | \vec{D} | f \rangle$  a cui contribuisce solo la parte elettronica  $-e_0 \sum_i \vec{r}_i$  (fattorizzando l'integrale in un prodotto di integrale sulle coord. elettroniche e sulle coord. ioniche, il primo di questi è il prodotto interno  $\langle u_s | u_{s'} \rangle = 0$ )

$\Rightarrow$  la probabilità di transizione in dipolo sarà legata a

$$\langle i | \vec{D}_{el}(\vec{R}) | f \rangle_N = \left\langle \frac{y_{\nu}^{(s)}}{R} {}^1y_{h_{KM_K}} \middle| \vec{D}_{el}(\vec{R}) \middle| \frac{y_{\nu'}^{(s')}}{R} {}^1y_{h_{K'M'_K}} \right\rangle =$$

$$\left[ \vec{D}_{el}(\vec{R}) = \langle u_s | (-e_0 \sum_i \vec{r}_i) | u_{s'} \rangle = \int \prod d^3\vec{r}_i u_s^* (-e_0 \sum_i \vec{r}_i) u_{s'} \right]$$

$$= \underbrace{\int_0^\infty dR R^2 \frac{y_{\nu}^{*(s)}}{R} \frac{y_{\nu'}^{(s')}}{R}}_{\text{overlap}} \cdot \int d\Omega {}^1y_{h_{KM_K}}^* \vec{D}_{el}(R, \theta, \phi) {}^1y_{h_{K'M'_K}}$$

Assunto che  $\vec{D}_{el}(\vec{R}) = \vec{D}_{el}(\theta, \phi)$  (non dipende da  $R$ ), per il principio di Frank-Condon (perché? ...)

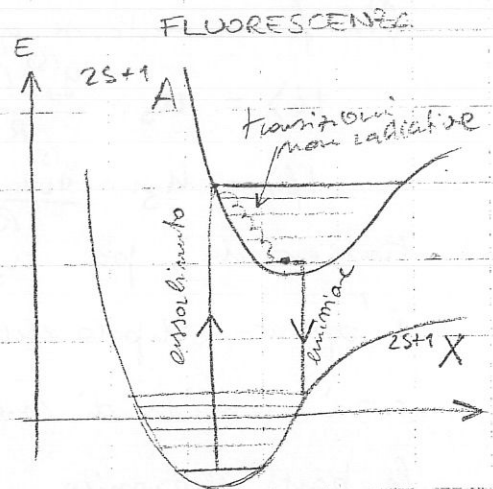
il termine considerato è una costante che dipende dagli stati elettronici e vibrazionali iniziali e finali ed è detto COEFFICIENTE DI FRANK-CONDON

$$f_{\nu\nu'}^{ss'} = \int_0^\infty dR y_{\nu'}^{*(s')} y_{\nu}^{(s)}$$

Esso indica l'overlap tra gli stati vibrazionali iniziale e finale.

# Fluorescenza e Fosforescenza

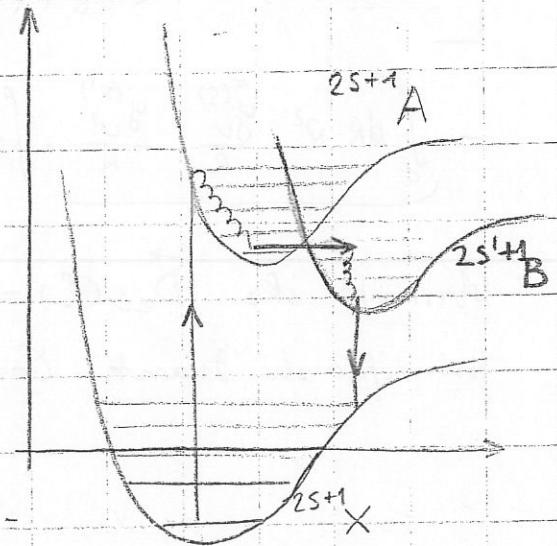
Entrambi questi fenomeni sono caratterizzati dall'assorbimento di un fotone di una certa energia  $h\nu$  e dall'emissione di un fotone a energia  $h\nu'$  con  $\nu' < \nu$  (energia minore). Per la fluorescenza:



- assorbimento (regolato da principio di Frank-Condon); in seguito si ha • perdita di energia vibrazionale tramite processi non radiativi (es: urti con altre molecole...) in modo molto rapido; infine • emissione di fotone (sempre secondo Frank-Condon). Importante: stati elettronici tra cui si trovano hanno la stessa molteplicità ( $\Delta S \neq 0$  vietata da dipolo).

Per la fosforescenza si ha invece:

FOSFORESCENZA



- assorbimento e passaggio tra stati elettronici  $2S+1 X \rightarrow 2S+1 A$  ( $\Delta S = 0$ );
- perdita di energia vibrazionale per processi non radiativi
- INTERSYSTEM CROSSING (se c'è una "configurazione accumbile" tra varie zone di energia" il sistema vi transita -  
- nel caso di fosforescenza si ha  $\Delta S \neq 0$  in questa transizione, con cui pochi non sono stati legati da radiazione -)
- di nuovo perdita di energia vibrazionale e infine
- emissione per tornare allo stato  $2S+1 X$  da  $2S+1 B$ : qui la transizione è mediata da un fotone ed è vietata per appross. di dipolo  $\Rightarrow$  processo di emissione molto lento, pochi almeno solo in più alto ordine di multipolo.

ove tali  $N$  equazioni sono note come equazioni di Hartree-Fock.

Possiamo definire i due seguenti operatori:

$$\bar{U}_H = \sum_{\mu} \int \mu_{\mu}^*(q_j) \frac{1}{r_{ij}} \mu_{\mu}(q_j) dq_j \rightarrow \text{Pot. di Hartree} \quad (\text{repulsione elettrostatica media})$$

$$\text{i.e. } V_F \mu_{\lambda} = \sum_{\mu} \left[ \int \mu_{\mu}^*(q_j) \frac{1}{r_{ij}} \mu_{\lambda}(q_j) dq_j \right] \mu_{\mu} \rightarrow \text{Pot. di Fock.}$$

In questo modo posso scrivere le mie  $N$  equazioni come:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} + U_H - V_F \right] \mu_{\lambda}(q_i) = E_{\lambda} \mu_{\lambda}(q_i)$$

Equazioni matriciali per metodo variazionale - Huckel

devo trovare  $E_0$  con il metodo variazionale.

inoltre di prova:  $\mu = C_A \mu_A + C_B \mu_B$  con  $\mu_A, \mu_B$  orbitali atomici (schema MO-LCAO)

$$E = \frac{\langle \mu | \hat{H} | \mu \rangle}{\langle \mu | \mu \rangle} \quad \text{con } \hat{H} = \hat{T} + U_A + U_B$$

Devo imporre la condizione:  $\left\{ \frac{\partial E}{\partial C_A} = 0, \frac{\partial E}{\partial C_B} = 0 \right\}$

$$\frac{\partial E}{\partial C_A} = \frac{1}{D} \frac{\partial N}{\partial C_A} - \frac{1}{D^2} N \frac{\partial D}{\partial C_A} = 0 \Rightarrow \frac{\partial N}{\partial C_A} = \frac{N}{D} \frac{\partial D}{\partial C_A} = E \frac{\partial D}{\partial C_A}$$

$$\begin{cases} \frac{\partial N}{\partial C_A} = E \frac{\partial D}{\partial C_A} \\ \frac{\partial N}{\partial C_B} = E \frac{\partial D}{\partial C_B} \end{cases}$$

$$\text{Dove: } N = \langle C_A \mu_A + C_B \mu_B | \hat{H} | C_A \mu_A + C_B \mu_B \rangle$$

$$D = \langle C_A \mu_A + C_B \mu_B | C_A \mu_A + C_B \mu_B \rangle$$

Inoltre definisco:

$$\alpha_A = \langle \mu_A | \hat{H} | \mu_A \rangle; \quad \alpha_B = \langle \mu_B | \hat{H} | \mu_B \rangle; \quad \beta = \langle \mu_A | \hat{H} | \mu_B \rangle = \langle \mu_B | \hat{H} | \mu_A \rangle$$

$$N = C_A^2 \alpha_A + C_B^2 \alpha_B + 2 C_A C_B \beta; \quad D = C_A^2 + C_B^2 + 2 C_A C_B S$$

$S = \text{overlap}$

$$\frac{\partial N}{\partial C_A} = 2 C_A \alpha_A + 2 C_B \beta; \quad \frac{\partial D}{\partial C_A} = 2 C_A + 2 C_B S.$$

quindi ottengo:  $C_A \alpha_A + C_B \alpha_B = E (C_A + C_B S)$ . Ovvero, in forma matriciale:

$$\begin{pmatrix} \alpha_A & \beta \\ \beta & \alpha_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} \Leftrightarrow \bar{H} \bar{C} = E \bar{S} \bar{C}$$

$$\Rightarrow \bar{S}^{-1} \bar{H} \bar{C} = E \bar{C} \rightarrow \text{eq. scalare}$$

Ho ora il caso di una molecola  $N$ -atomica chiusa ad anello  
es. benzene ( $N=6$ ):

$$\text{in tal caso } \rightarrow \mu = \sum_{n=1}^N C_n \varphi_n. \quad \text{Suppongo inoltre: } \langle \varphi_n | \hat{H} | \varphi_{n+1} \rangle = \langle \varphi_{n+1} | \hat{H} | \varphi_n \rangle = \beta$$

$$\langle \hat{H} | \varphi_n \rangle = \alpha; \quad \text{con la convenzione: } \varphi_{N+1} = \varphi_1.$$

quindi perciò:

$$\begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 & \dots & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & \dots & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \beta & \alpha \\ \beta & 0 & \dots & 0 & 0 & \beta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ \vdots \\ C_N \\ C_1 \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} 1 & S & 0 & \dots & 0 & S \\ S & 1 & S & \dots & 0 & 0 \\ 0 & S & 1 & S & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & S & 1 \\ S & 0 & \dots & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ \vdots \\ C_N \\ C_1 \end{bmatrix}$$

Se trascuro  $\bar{S}$  ( $\bar{S} = \bar{I}$ ), posso scrivere

$$\text{l'eq. matriciale: } \bar{H} \bar{C} = E \bar{C}$$

$$\Rightarrow \alpha C_n + \beta (C_{n-1} + C_{n+1}) = E C_n \quad n=1, \dots, N$$

$$C_0 = C_N \quad C_{N+1} = C_1.$$







Se definisco:  $C_{n+1} = C_n e^{\gamma}$   $C_{n-1} = C_n e^{-\gamma}$

$$\Rightarrow C_n (\alpha + \beta (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})) = E C_n \Rightarrow E = \alpha + 2\beta \cos \varphi$$

Ma ora noto che:  $C_{N+1} = C_1 e^{iN\varphi} = C_1 \Rightarrow N\varphi = 2\pi J$

$$\Rightarrow \varphi_J = \frac{2\pi J}{N} \Rightarrow \boxed{E_J = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi J}{N}\right)}$$

Quello appena discusso è il modello di Huckel



## • Rotazioni e vibrazioni di molecole diatomiche

Innanzitutto definisco:  $\vec{N}$ : momento angolare molecolare relativo;  
 $\vec{L}$ : momento orbitale elettronico totale;  $\vec{K} = \vec{N} + \vec{L}$ .

Se chiamo  $z$  l'asse molecolare  $\Rightarrow K_z = L_z \Rightarrow K \gg \Lambda$

In approssimazione di Born-Oppenheimer posso scrivere:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\langle \Phi_s | N^2 | \Phi_s \rangle}{2\mu R^2} + E_s(R) - E \right] F_s(R) = 0. \text{ Posso riscrivere il secondo termine come:}$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_s | N^2 | \Phi_s \rangle F_s(R) &= \langle K^2 + L^2 - 2\vec{K} \cdot \vec{L} \rangle F_s(R) = \\ &= \langle K^2 + L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 - L_z^2 - 2K_x L_x - 2K_y L_y \rangle F_s(R); \text{ ma } \langle K_x L_x \rangle = \langle K_y L_y \rangle = 0 \\ \Rightarrow \langle \Phi_s | N^2 | \Phi_s \rangle F_s(R) &= \hbar^2 [K(K+1) - \Lambda^2] F_s(R) + \langle \Phi_s | L_x^2 + L_y^2 | \Phi_s \rangle F_s(R) \end{aligned}$$

Ottenendo quindi l'equazione:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{K(K+1)}{R^2} \right] F_s(R) + [E'_s(R) - E] F_s(R) = 0$$

$$\text{con } E'_s(R) = E_s(R) - \frac{\Lambda^2 \hbar^2}{2\mu R^2} + \frac{1}{2\mu R^2} \langle \Phi_s | L_x^2 + L_y^2 | \Phi_s \rangle.$$

Dal momento che  $\tilde{E}_s(R) \ll E_s(R)$ , posso considerare:  $E'_s(R) \approx E_s(R)$   
 (perché  $\tilde{E}_s \sim \mu^{-1}$ ,  $E_s \sim m_e^{-1}$  e  $\mu \gg m_e$ ).

Posso scrivere la funzione nucleare fattorizzando parte radiale e angolare:

$$F_s(R) = R^{-1} \mathcal{F}_{\nu, K}^s(R) \mathcal{Y}_{K, m_K}(\theta, \varphi) \quad (\mathcal{Y}_{K, m_K}(\theta, \varphi) = Y_{K, m_K}(\theta, \varphi))$$

con  $\nu$  numero quantico rotazionale. Posso scrivere l'equazione radiale:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{d^2}{dR^2} - \frac{K(K+1)}{R^2} \right) + E_s(R) - E_{s, \nu, K} \right] \mathcal{F}_{\nu, K}^s(R) = 0$$

Posso trovarne un'approssimazione analitica sviluppando

attorno ad  $R_0$  (p.to eq)

$$\Rightarrow E_s(R) = E_s(R_0) + \frac{dE_s}{dR} \bigg|_{R_0} (R-R_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2 E_s(R)}{dR^2} \bigg|_{R_0} (R-R_0)^2 =$$

$$= E_s(R_0) + \frac{1}{2} K_s (R-R_0)^2 \quad \text{con } K_s = \frac{d^2 E_s(R)}{dR^2} \bigg|_{R_0} = \mu \omega^2$$

Analogamente posso scrivere il termine rotazionale in  $R=R_0$ :

$$\Rightarrow E_r = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} K(K+1) = \frac{\hbar^2}{2I_0} K(K+1) = B K(K+1) \quad \text{con } B \text{ costante rotazionale}$$

N.B.:  $R_0$  (quindi  $I_0$  e  $B$ ) dipende dallo stato elettronico  $s$ .

$$\Rightarrow E_{s, \nu, K} = E_s(R_0) + E_\nu + E_r.$$





in  $E_v$  soluzione di:

$$\left[ \frac{1}{2} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{2} k_s (R-R_0)^2 - E_v \right] \psi_v = 0 \Rightarrow E_v = \hbar \omega_s \left( v + \frac{1}{2} \right) = \hbar \sqrt{\frac{k_s}{\mu}} \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

Posso introdurre correzioni armoniche a  $E_s(R)$ . Ad esempio:

$E_s(R) = E_s(\infty) + V(R)$ . Un buon  $V(R)$  è quello di Morse (empirico):

$$V(R) = E_s(R_0) \left( 1 - e^{-\alpha(R-R_0)} \right)^2 + E_s(R_0) \Rightarrow E_v = \hbar \omega_s \left[ \left( v + \frac{1}{2} \right) - B \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \right]$$

$B = \frac{\hbar \omega_s}{4 E_s(R_0)} \ll 1 \rightarrow$  coeff. di anarmonicità.

effetti di  $V_m$ : finito per  $R=0$  e crolla esp. per  $R \rightarrow \infty$  (invece che  $\propto R^{-6}$ )

oltre vi è una distorsione centrifuga dovuta alla variazione della dist. di eq. causata dalla rotazione molecolare.

$\Rightarrow$  Valuto quindi energia vibrazionale e rotazionale in  $R_0 + x$ , con  $x$  piccolo spostamento.

$$\sim \frac{1}{2} \mu \omega_s^2 x^2 + \frac{\hbar^2 K(K+1)}{2 \mu R_0^2 (1+x/R_0)^2} \sim \frac{1}{2} \mu \omega_s^2 x^2 + B K(K+1) \left( 1 - \frac{2x}{R_0} \right) =$$

$$\frac{\mu \omega_s^2}{2} \left( x - \frac{2 B K(K+1)}{\mu \omega_s^2 R_0} \right)^2 - \frac{2 B^2 K^2(K+1)^2}{\mu \omega_s^2 R_0^2} \Rightarrow \text{la lung. di eq. si sposta di } x_0 \text{ e l'energia diminuisce di } \frac{\mu \omega_s^2 x_0^2}{2}$$

$$E_{v,K} = \hbar \omega_s \left( v + \frac{1}{2} \right) + B K(K+1) - \frac{2 B^2 K^2(K+1)^2}{\mu \omega_s^2 R_0^2}$$

### Termodinamica statistica

Entropia:  $S = k_B \ln g(E)$

ho 2 sistemi a contatto termico:

$\omega \omega \rightarrow$  moltiplicità di stati.

$$E_1 + E_2 \Rightarrow g(E) = \sum_{E_1} g_1(E_1) g_2(E - E_1) = \sum_{E_1} f(E_1). \text{ Voglio massimizzare } f(E_1):$$

$$\frac{\partial f(E_1)}{\partial E_1} = 0 \Rightarrow \frac{\partial g_1(E_1)}{\partial E_1} g_2(E - E_1) + g_1(E_1) \frac{\partial E_2}{\partial E_1} \frac{\partial g_2(E - E_1)}{\partial E_2}$$

$$\frac{1}{g_1} \frac{\partial g_1}{\partial E_1} = \frac{1}{g_2} \frac{\partial g_2}{\partial E_2} \Rightarrow \frac{\partial \ln g_1}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln g_2}{\partial E_2}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_1(E_1, V)}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2(E_2, V)}{\partial E_2} \frac{1}{k_B} \Rightarrow \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \text{ (condizione classica)}$$

spingo ora di mettere in contatto un sistema (S) con un serbatoio (R) molto grande:

$$\frac{P(E_A)}{P(E_B)} = \frac{g_S(E_A) g_R(E - E_A)}{g_S(E_B) g_R(E - E_B)} = \frac{g_S(E_A)}{g_S(E_B)} \exp \left( \frac{S_R(E - E_A) - S_R(E - E_B)}{k_B} \right)$$

al momento che  $E_A, E_B \ll E$ , posso sviluppare in serie:

$$(E - E_i) = S_R(E) + \left. \frac{\partial S_R}{\partial E} \right|_E [E - E_i] \text{ con } i = A, B$$

$$\Rightarrow \frac{P(E_A)}{P(E_B)} = \frac{g_S(E_A)}{g_S(E_B)} \exp \left[ \frac{-(E_A - E_B)}{k_B T} \right] \Rightarrow P(E) = \frac{g(E) e^{-E/k_B T}}{\sum_i g_i e^{-E_i/k_B T}}$$

$$\sum_i g_i e^{-\beta E_i} \text{ con } \beta = \frac{1}{k_B T} \quad P(i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \Rightarrow \langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$





So che  $E = E(S, V)$ . Posso scrivere:  $F = E - \frac{\partial E}{\partial S} S = E - TS \rightarrow$  en. libera di Helmholtz  
 La vedo come  $F(T, V)$  (funzione da minimizzare per  $T$  e  $V$  fissate) (trsf. di Legendre di  $E$  rispetto ad  $S$ )

$$dF = dE - SdT - TdS = -SdT - PdV \Rightarrow F(T, V) = E - TS = E + T \frac{\partial F}{\partial T}$$

$$\Rightarrow F = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + T \frac{\partial F}{\partial T} \quad \text{Ma: } T \frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial F}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = \frac{\partial F}{\partial \beta} \left( -\frac{1}{k_B T^2} \right) T =$$

$$= -\beta \frac{\partial F}{\partial \beta} \Rightarrow F = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} - \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} \Rightarrow \frac{\partial (\beta F)}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

$$\Rightarrow \beta F = -\ln Z + C_1 \Rightarrow F = -\frac{\ln Z}{\beta} + C_1$$

Ma dal momento che  $F = E - TS \xrightarrow{\beta \rightarrow 0} \lim_{T \rightarrow 0} F = E_0$

Inoltre:  $Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} Z \sim e^{-\beta E_0} \Rightarrow C_1 = 0$

$$\Rightarrow \boxed{F = -\frac{\ln Z}{\beta}}$$

### Gas ideale di particelle non interagenti

Ho  $N$  particelle in una scatola cubica di lato  $L$  ( $L^3 = V$ ).

Gli stati possibili saranno:  $\frac{1}{V} e^{-\beta \vec{p} \cdot \vec{x}}$  con  $\vec{p} = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z)$ ,  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E(\vec{n})$

$$\Rightarrow Z = \sum_E e^{-\beta E} = \sum_{\vec{n}_1, \vec{n}_2, \dots, \vec{n}_N} e^{-\beta (E(\vec{n}_1) + \dots + E(\vec{n}_N))} \quad \text{Perché } E = \sum_{i=1}^N E(\vec{n}_i)$$

Quindi arriveremo a scrivere:

$$Z = \left( \sum_{\vec{n}} e^{-\beta E(\vec{n})} \right)^N = Z_1^N \rightarrow \text{non così conto più volte gli stati degeneri.}$$

Se la prob. che le particelle sono sullo stesso stato è bassa (bassa densità o alto passo approssimare  $Z \sim \frac{Z_1^N}{N!}$ ). Ora voglio calcolare  $Z_1$ :

$$Z_1 = \sum_{\vec{k}} e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} \quad \text{Ma se } L \rightarrow \infty \text{ i } \vec{k} \text{ diventano continui } \Rightarrow \sum \rightarrow \int$$

$$\Rightarrow Z_1 = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \vec{k} e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty dk k^2 e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} = \left( \frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m} = x^2 \right)$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \left( \frac{2m}{\beta \hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty dx x^2 e^{-x^2} = \frac{V}{(2\pi)^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta \hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{V}{(2\pi)^3} \left( \frac{\lambda_{th}^3}{\beta} \right) = \frac{V}{(2\pi)^3} \left( \frac{\lambda_{th}^3}{\beta} \right)$$

$\lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$   
 La densità quantica  
 La lunghezza di De Broglie term.

$$\rightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2\pi}{\lambda_{th}} \right)^2 = k_B T \pi.$$

Riservo ora l'en. libera di Helmholtz:

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \frac{Z_1^N}{N!}. \quad \text{Applico la formula di Stirling: } \ln N! \sim N \ln N - N$$

$$\Rightarrow F \sim -k_B T N \ln Z_1 + k_B T N \ln N - k_B T N = -k_B T N \ln \frac{Z_1}{N} - N k_B T$$

Ma dal momento che  $\frac{V}{N} = \frac{1}{n} \Rightarrow \frac{Z_1}{N} = \frac{n_0}{n} \Rightarrow F = -k_B T N \ln \frac{n_0}{n} - N k_B T$



che:  $P = - \frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{(V,T)} \Rightarrow P = \left( \frac{\partial}{\partial V} \right) k_B T \frac{\partial \ln V}{\partial V} \Rightarrow PV = N k_B T$

oltre  $E = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} = \frac{3}{2} N k_B T$

adesso ora invece il caso di  $N$  oscillatori armonici disaccoppiati.

$= \hbar \omega_i \left( n_i + \frac{1}{2} \right) \Rightarrow Z = \sum_{\mathbf{E}} e^{-\beta E}$  con  $E = \sum_i E_{n_i} \Rightarrow Z = \sum_{n_1, \dots, n_N} e^{-\beta \sum_i \hbar \omega_i \left( n_i + \frac{1}{2} \right)}$

$Z = \prod_i \left[ \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_i \left( n + \frac{1}{2} \right)} \right] = \prod_i \frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega_i}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}} \Rightarrow E = - \sum_i \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \ln \left( \frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega_i}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}} \right) \right]$

$E = \sum_i \frac{\hbar \omega_i}{2} + \sum_i \frac{\hbar \omega_i e^{-\beta \hbar \omega_i}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}} = E_0 + \sum_i \frac{\hbar \omega_i}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1} = E_0 + \sum_i \hbar \omega_i \langle n_i \rangle$

oggi calcolare ora  $\langle N_i \rangle \rightarrow$  # medio particelle ad energia  $E_i$ .

$\langle N_i \rangle = \sum_{\mathbf{E}} N_i \frac{e^{-\beta E(\{N_i\})}}{Z_1}$  con  $E = \sum_i E_i N_i \rightarrow$  lineare in  $N_i$

$\frac{1}{Z_1} e^{-\beta E} = -\beta N_i e^{-\beta E} \Rightarrow \langle N_i \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{Z_1^{-1}}{Z_1} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial E_i}$  con  $Z_1 = \sum_{N_i} \frac{Z_1^{N_i}}{N_i!}$

$\langle N_i \rangle = -\frac{1}{\beta} N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial E_i} = -\frac{1}{\beta} \frac{N}{Z_1} (-\beta) e^{-\beta E_i} \Rightarrow \langle N_i \rangle = \frac{N e^{-\beta E_i}}{Z_1} = \frac{n_i}{n_0}$

## Densità di stati e energia di Fermi

Definisco  $D(E) dE = N(E, E+dE)$ . Torno al modello di particelle in scatola di  $L \rightarrow \infty$ :  $\sum_{\mathbf{K}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{K} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\Omega K^2 dK$

siccome  $\frac{dK^2}{dK} = \frac{1}{2} K \Rightarrow K^2 dK = \frac{1}{2} K dK^2$ . Inoltre so:  $E = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \Rightarrow K = \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} E^{1/2}$   
 $dK^2 = \frac{2m}{\hbar^2} dE$

$\frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{K} = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int \frac{1}{2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} dE \Rightarrow D(E) = V \sqrt{E} \alpha$

con  $\alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{1}{2} \frac{4\pi}{(2\pi)^3} (\times 2)$   $\rightarrow$  degenerazione eventuale di spin (a volte non presente in  $\alpha$ )

questo porta so che  $n = \frac{N}{V} = \int_0^{E_F} \sqrt{E} \alpha dE = \frac{2}{3} \alpha (E_F)^{3/2} \Rightarrow E_F = \left( \frac{3}{2} \frac{n}{\alpha} \right)^{2/3}$

Posso quindi calcolare l'energia totale:  $E = \int_0^{E_F} E V \sqrt{E} \alpha dE = \alpha V \int_0^{E_F} E^{3/2} dE = \alpha V \frac{2}{5} E_F^{5/2} = \frac{2}{3} \alpha (E_F)^{3/2} \frac{3}{5} E_F V = n V \frac{3}{5} E_F = N \frac{3}{5} E_F$

Idemso voglio trovare  $E(T)$  in modo da def.  $C_V = \frac{\partial E}{\partial T}$ . Sperimentalmente:  $C_V = \gamma T + \beta T^3$

$E(T) = \int_0^{\infty} dE f(E) E D(E)$  con  $f(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-E_F)} + 1}$  (distrib. di Fermi con  $\mu \approx E_F$ ,  $T$  bassa)

$T \sim 300K \Rightarrow k_B T \ll E_F \rightarrow$  condizione di degenerazione.

$= \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\infty} dE f(E) E D(E)$  essendo  $k_B T \ll E_F$  posso parlare in denominator sotto l'integrale.

$\Rightarrow C_V = \int_0^{\infty} dE E D(E) \frac{\partial f}{\partial T}$  inoltre  $f$  varia solo su un piccolo intervallo centrato in  $E_F$







$N$  è assegnata da  $N = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1}$ , indite  $N \epsilon_F = \int_0^{\epsilon_F} \epsilon_F D(\epsilon) d\epsilon$   
 L.O. costante

$$\Rightarrow \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} [E(T) - N \epsilon_F]$$

$$\Rightarrow C_V = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon \epsilon D(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial T} - \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon \epsilon_F D(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial T} = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon (\epsilon - \epsilon_F) \frac{\partial f}{\partial T} D(\epsilon_F)$$

ma:  $\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{\partial f}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = \frac{(\epsilon - \epsilon_F) e^{\beta(\epsilon - \epsilon_F)}}{(e^{\beta(\epsilon - \epsilon_F)} + 1)^2} \frac{1}{k_B T^2}$

$$\Rightarrow C_V = \frac{1}{k_B T^2} \left( \frac{D(\epsilon_F)}{\beta^3} \right) \int_{-\beta \epsilon_F}^{\infty} dx \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} \quad \text{con } x = \beta(\epsilon - \epsilon_F)$$

Ma dal momento che  $\beta \epsilon_F \gg 1 \rightarrow$  posso fare l'integrale con estremo inf.  $-\infty$   
 si trova:  $\int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} = \frac{\pi^2}{3} \Rightarrow C_V = \frac{T}{T_F} N \frac{\pi^2}{2} k_B$

### Proprietà elettriche nel modello a bande

Le proprietà elettriche dipendono dalla posizione del livello di Fermi rispetto alle bande.

Se ho la banda completamente piena  $\rightarrow \sigma = 0$ . Voglio calcolare  $\vec{J}$  formalmente:

$$\vec{J} = -e_0 n \vec{v} = -e_0 \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \vec{v}_g(\vec{k}) \quad \text{con } \vec{v}_g(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \vec{k}}$$

stati occupati

Se la banda è piena  $\rightarrow \forall \vec{v}_g \exists -\vec{v}_g \Rightarrow \vec{J} = 0$

Prendiamo il caso di banda non piena e aggiungiamo un campo  $\vec{E}$  esterno.

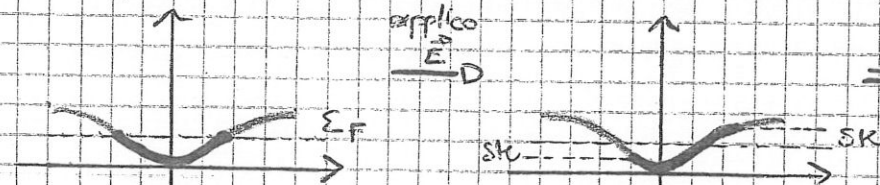
$\Rightarrow \hbar \langle \vec{k} \rangle = -e_0 \vec{E}$ . Ma difetti e vibrazioni portano al raggiungimento di una condizione stazionaria  $\rightarrow \hbar \delta \vec{k} = -e_0 \vec{E} \tau$ . Posso riscrivere:

$$\vec{J} = \int_{\text{tutto lo spazio}} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \vec{v}_g(\vec{k}) f(E(\vec{k}))$$

$\hookrightarrow$  funzione di Fermi.

L'applicazione di  $\vec{E}$  ha l'effetto di shiftare l'occupazione della banda di  $\delta \vec{k}$ :

$$\Rightarrow \vec{J} = e_0 \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \vec{v}_g(\vec{k}) f(E(\vec{k}) - \delta E)$$



Posso sviluppare  $f$  come:  $f(E(\vec{k}) - \delta E) = f(E(\vec{k})) - \frac{\partial f}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial \vec{k}} \cdot \delta \vec{k}$   
 Ma se  $T \ll T_F \Rightarrow -\frac{\partial f}{\partial E} \sim \delta(E(\vec{k}) - E_F)$

Ora sostituisco nell'integrale  $\rightarrow$  il termine in  $f(E(\vec{k}))$  non contribuisce, come prima.

$$\Rightarrow \text{Sopravvive solo: } \vec{J} = -e_0 \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \vec{v}_g(\vec{k}) \delta(E(\vec{k}) - E_F) \vec{v}_g \cdot \hbar \delta \vec{k}$$

Studiandolo componente per componente: (e usando  $\hbar \delta \vec{k} = -e_0 \vec{E} \tau$ )

$$J_x = e_0^2 \tau \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} v_x(\vec{k}) \delta(E(\vec{k}) - E_F) v_x(\vec{k}) E_x = e_0^2 \tau v_F^2 \frac{D(E_F)}{V} E_x$$

con  $v_F$  velocità di Fermi. Per un oggetto isotropo  $v_F^2 = v_F^2 = v_F^2$

$$\Rightarrow J_x = e_0^2 \tau \frac{v_F^2}{3} \frac{D(E_F)}{V} E_x$$

$\hookrightarrow \sigma$





o anche vederla in un altro modo:

$$J = -e_0 \int \frac{d^3K}{(2\pi)^3} f(E(K)) v_g(K) \quad \text{Dove ora sviluppi in: } v_g(K^0 + \delta K)$$

$$J = -e_0 \int \frac{d^3K}{(2\pi)^3} f(E(K)) \left( \vec{v}_g(K) + \frac{\partial \vec{v}_g}{\partial K} \delta K \right)$$

$$J_x = -e_0 \int \frac{d^3K}{(2\pi)^3} f(E(K)) \frac{\partial v_x}{\partial K_x} (-e_0) \frac{E_x}{\hbar}$$

$$C_D = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial K_x^2}$$

ho una banda parabolica se che:

$$\frac{\hbar^2 K^2}{2m} \Rightarrow \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial K^2} = \frac{1}{m^*} \Rightarrow J_x = \frac{e_0^2 E_x}{m^*} \int \frac{d^3K}{(2\pi)^3} f(E(K))$$

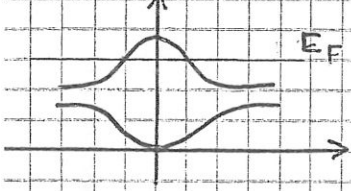
$\Rightarrow J_x = \frac{m e_0^2}{m^*} E_x$ . Vogliamo applicare ora queste considerazioni a bande non necessariamente paraboliche.

generale:  $\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(K)}{\partial K_\alpha \partial K_\beta} = (m^*)^{-1}$  con  $\alpha$  e  $\beta$  indici cartesiani.   
  $\leftarrow$  Tensor di massa efficace

che  $\langle \dot{\vec{r}} \rangle = \vec{v}_g$

$$\langle \ddot{x}_\alpha \rangle = \frac{\partial}{\partial t} v_{g\alpha}(K) = \frac{\partial v_{g\alpha}}{\partial K_\beta} \dot{K}_\beta = \frac{\partial v_{g\alpha}}{\partial K_\beta} \frac{F_\beta}{\hbar} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial K_\alpha \partial K_\beta} F_\beta$$

$\Rightarrow \ddot{\vec{x}} = \vec{M}^{-1} \vec{F}$ . Supponiamo di avere una situazione del genere:



La banda sopra ha  $m^* < 0 \rightarrow$  gli stati mancanti sono buche

Riprendiamo la nostra equazione:

$$\ddot{\vec{x}} = \frac{1}{-|m^*|} (-e_0 \vec{E}) = \frac{e_0 \vec{E}}{|m^*|} \rightarrow \text{dinamica di una particella di carica e massa } > 0.$$

iamo il calcolo di  $\vec{J}$  nel nostro nuovo caso:

$$\vec{J} = -e_0 \int_{\text{stati occupati}} \frac{d^3K}{(2\pi)^3} \vec{v}_g(K); \text{ Ma: } \int_{\text{stati occupati}} = \int_{\text{tutti gli stati}} - \int_{\text{stati vuoti}} = - \int_{\text{stati vuoti}}$$

$$\vec{J} = e_0 \int_{\text{stati vuoti}} \frac{d^3K}{(2\pi)^3} \vec{v}_g(K). \text{ Al solito: se } \vec{E} = 0 \Rightarrow \vec{J} = 0$$

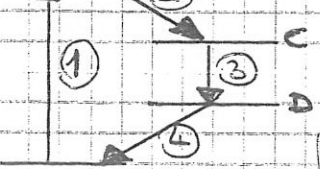
se  $\vec{E} \neq 0 \Rightarrow \vec{J} = e_0 \int \frac{d^3K}{(2\pi)^3} \vec{v}_g(K + \delta K)$ . Il calcolo è analogo:

$$J_x = \frac{e_0^2}{|m^*|} E_x \frac{n_h}{\hbar} \rightarrow \text{densità di buche}$$

## LASER

Emissione stimolata in risonanza con modi elettromagnetici di una cavità.

un sistema a 4 livelli: Voglio ottenere un'inversione di popolazione tra i livelli C e D.



Costruisco il mio sistema in modo che:  $P(1) \sim P(2) \gg P(3)$

Chiamo  $N = \# \text{livelli} / V$  a energia  $E_c$ . Scrivo le eq. cicliche:

$$\dot{N} = R_p - \frac{N}{\tau} - N R_{sp}$$

anche dicono:

$\frac{N}{\tau}$  termine di diseccitazione spontanea (non contribuisce al modo laser)  
 $N R_{sp}$  termine di diseccitazione stimolata (contribuisce al modo laser)

# fotoni nella cavità

$$\Rightarrow \dot{\phi} = N R_{sp} - (\phi) \rightarrow \text{termine di perdita dovuto ai fotoni trasmessi fuori}$$







Io so che:  $\dot{W} = \sigma I$  con  $\sigma$  = sezione d'urto di assorbimento ottico.

Co. Energia assorbita per unità di tempo

Inoltre:  $\phi \hbar \omega = W = \frac{I}{v}$  con  $v$  = velocità luce nella cavità

$$\Rightarrow R_{in} = \frac{\sigma I}{\hbar \omega}$$

$$\Rightarrow \frac{\phi \hbar \omega \sigma}{\hbar \omega} = \boxed{\sigma \phi v = R_{in}} \Rightarrow \dot{\phi} = N \sigma \phi v - \frac{\phi}{\tau_c} (*)$$

Voglio studiare la situazione in cui  $\phi$  aumenta  $\Rightarrow$  condizione di soglia per  $\dot{\phi} = 0$ .  
Se sostituisco nella (\*) ottengo:

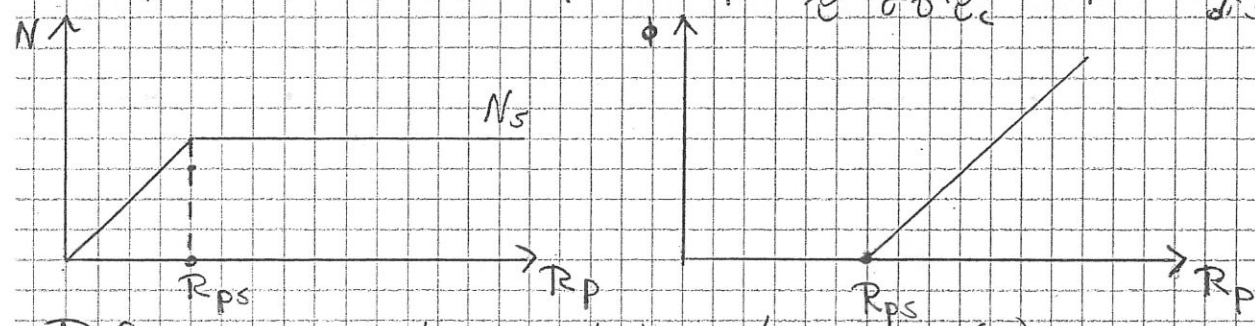
$$N_s \sigma v = \frac{1}{\tau_c} \Rightarrow N_s = \frac{1}{\sigma v \tau_c} \text{ con } N_s \text{ inversione di popolazione di soglia.}$$

Una volta raggiunta la soglia voglio mettermi in condizioni stazionarie ( $\dot{N} = 0$ ).

Sostituendo nell'equazione cinetica per  $N$  ottengo:

$$0 = R_p - \frac{N_s}{\tau_c} - N_s \sigma \phi v \Rightarrow \phi = \left( R_p - \frac{N_s}{\tau_c} \right) \frac{1}{\sigma v N_s}$$

In particolare avrò  $\phi = 0$  per  $R_p = \frac{1}{\tau_c} \frac{1}{\sigma v \tau_c} = R_{ps} \rightarrow$  rate di pompaggio di soglia.



Definisco per un'onda c.m. il tempo di coerenza ( $\tau$ ) come:

$$\langle E(t_0 + t) E(t_0) \rangle \text{ su tutti i } t \sim e^{-t/\tau} \text{ Se } \omega \text{ fissa } \Rightarrow \tau \rightarrow +\infty \rightarrow \text{onda perfettamente coerente.}$$

$\forall \alpha \in \mathbb{C}$  posso definire uno stato coerente della cavità t.c.:

$$\alpha |\alpha\rangle = \alpha |\alpha\rangle \text{ con } |\alpha\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \text{ con } a^\dagger a |\alpha\rangle = \hat{N} |\alpha\rangle = n |\alpha\rangle$$

Teorema: L'evoluzione temporale di  $|\alpha\rangle$  corrisponde alla soluzione classica dell'oscillatore armonico:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} e^{-\frac{i E_n t}{\hbar}} |n\rangle \Rightarrow \langle \psi(t) | x | \psi(t) \rangle = x_0 \cos(\omega t + \varphi)$$

$$\Rightarrow \langle \psi(t) | \hat{E} | \psi(t) \rangle \rightarrow \text{onde piane indefinite (coerenti)}$$

Dim. So che  $E_n = \hbar \omega (n + \frac{1}{2})$  e  $\omega_n = \frac{E_n}{\hbar} = \omega (n + \frac{1}{2}) \Rightarrow \omega_n - \omega_{n-1} = \omega (n - n')$

Avrò quindi:

$$\langle \psi(t) | x | \psi(t) \rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n, n'} \frac{\alpha^{*n'}}{\sqrt{n'!}} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \langle n' | x | n \rangle e^{-i\omega(n-n')t}$$

Ma io so che  $\langle n' | x | n \rangle = \sigma \left[ \sqrt{n+1} \delta_{n', n+1} + \sqrt{n} \delta_{n', n-1} \right]$  con  $\sigma = \frac{\hbar}{2m\omega}$

$$\Rightarrow \langle x(t) \rangle = \sigma e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \left[ \alpha^* \sum_n \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} e^{i\omega t} + \alpha \sum_n \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} e^{-i\omega t} \right] \text{ ma } \sum_n \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} = e^{|\alpha|^2}$$

$$\Rightarrow \langle x(t) \rangle = \sigma (\alpha^* e^{i\omega t} + \alpha e^{-i\omega t}) = \sigma x_0 \cos(\omega t + \varphi) \text{ C.V.D.}$$

Se medio  $\hat{N}$  sugli stati coerenti avrò:  $\langle \alpha | a^\dagger a | \alpha \rangle = |\alpha|^2 \rightarrow$  # medio fotoni.



Inoltre se  $\psi = \sum_n p_n |n\rangle \Rightarrow P(n) = |p_n|^2$   
 Co prob. # fotoni =  $n$

Nel nostro caso:

$$P(n) = \frac{e^{-|\alpha|^2} |\alpha|^{2n}}{n!} = \frac{e^{-\langle n \rangle} \langle n \rangle^n}{n!} \rightarrow \text{distribuzione di Poisson.}$$

Inoltre:  $\Delta n^2 = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2$ . Ma  $\langle n^2 \rangle = \langle \alpha | (a^\dagger a)^2 | \alpha \rangle = \langle n \rangle (\langle n \rangle + 1)$   
 $\Rightarrow \Delta n^2 = \langle n \rangle \Rightarrow \frac{\Delta n}{\langle n \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle n \rangle}} \rightarrow \Delta n$  diminuisce all'aumentare del valor medio.  
 (al contrario di Boltzmann)

Gas di molecole polari

$$\vec{P} = \chi \vec{E}_0$$

Co vettore di polarizzazione.

$$T \gg \Theta_R \rightarrow K_B \Theta_R = \frac{\hbar^2}{2I}$$

so considerare il moto rotazionale come classico.  $E = E_{\text{cin}} = d E_0 \cos \theta$

$\theta$  angolo tra  $\vec{E}$  e  $\vec{d} \Rightarrow \langle d_z \rangle = d \langle \cos \theta \rangle$ . In meccanica statistica classica:

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int d\Omega \sin \theta \cos \theta e^{-\beta E_{\text{cin}}} e^{-\beta d E_0 \cos \theta}}{\int d\Omega \sin \theta e^{-\beta E_{\text{cin}}} e^{-\beta d E_0 \cos \theta}}$$

Dal momento che la nostra osservabile dipende solo da  $\theta$ , il calcolo si riduce a:

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi d\theta \cos \theta \sin \theta e^{-\beta d E_0 \cos \theta}}{\int_0^\pi d\theta \sin \theta e^{-\beta d E_0 \cos \theta}}$$

Chiamo  $x = \cos \theta$  e  $\alpha = \beta d E_0$   
 $\Rightarrow dx = -\sin \theta d\theta$

$$\int_{-1}^1 dx x e^{\alpha x} = \frac{1}{\alpha} \left[ (x e^{\alpha x})_{-1}^1 - \int_{-1}^1 dx e^{\alpha x} \right] = \frac{1}{\alpha} \left( e^\alpha + e^{-\alpha} - \frac{1}{\alpha} (e^\alpha - e^{-\alpha}) \right)$$

Il denominatore viene:  $\frac{1}{\alpha} (e^\alpha - e^{-\alpha}) \Rightarrow \langle \cos \theta \rangle = L(\alpha) = \coth \alpha - \frac{1}{\alpha}$

Co funzione di Langevin.

$L(\alpha) \xrightarrow{\alpha \rightarrow 0} \frac{\alpha}{3}$  Quindi nel limite  $T$  alto e  $E$  piccolo:

$= n \langle d_z \rangle = n d \frac{\alpha}{3} = \frac{n d^2}{3 K_B T} E_0 \Rightarrow$  con  $\chi_e = \frac{n d^2}{3 K_B T}$ . Tali considerazioni si applicano anche al caso magnetico

$\Rightarrow \chi_M = \chi_{\text{Curie}} = \frac{n \mu^2}{3 K_B T}$  con  $\mu$  mom. di dipolo magnetico.

ionici ora in H.O.  $\rightarrow$  spin =  $\frac{1}{2}$   $\vec{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$  con  $\mu = g \mu_B \vec{S}$   
 $\Rightarrow E_{m_s} = -g \mu_B m_s B$  con  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ . Uso la distribuzione di Boltzmann:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{m_s} g \mu_B m_s e^{-\beta g \mu_B m_s B}}{\sum_{m_s} e^{-\beta g \mu_B m_s B}} = -\frac{1}{B} \langle E \rangle \text{ ma io so che } \langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

$$\Rightarrow \langle \mu_z \rangle = \frac{1}{B} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

nostro caso:  $Z = e^{\frac{1}{2} \beta g \mu_B B} + e^{-\frac{1}{2} \beta g \mu_B B}$   
 $\Rightarrow \langle \mu_z \rangle = \frac{1}{B} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{g \mu_B B}{2} \left[ e^{\frac{\beta g \mu_B B}{2}} - e^{-\frac{\beta g \mu_B B}{2}} \right]$

$\langle \mu_z \rangle = \frac{g \mu_B}{2} \tanh(x)$  con  $(x) = \frac{\beta g \mu_B B}{2}$  ma per  $x \rightarrow 0$ :  $\tanh(x) \rightarrow x$







Quindi nel limite di alte  $T$  (e bassi  $B$ ):  $\chi \sim \frac{n (g\mu_B)^2}{4k_B T}$

Confrontando coll'espressione classica:

$$\chi_{\text{CURIE}} = \frac{n \mu_{\text{eff}}^2}{3k_B T} = \frac{n (g\mu_B)^2}{4k_B T} \rightarrow \mu_{\text{eff}} = g\mu_B \sqrt{\frac{3}{4}} = g\mu_B \sqrt{S(S+1)}$$

(vale  $\forall S$ )

In generale posso considerare:  $\vec{\mu} = \frac{g\mu_B}{\hbar} \vec{J}$

Da cui per  $T$  alte avrò l'ordinamento:

$$\chi = \frac{(g\mu_B)^2}{3k_B T} J(J+1)$$

Se non mi vallo ad alte  $T$ :

$$\langle \mu_z \rangle = g\mu_B J B B_J(x) \text{ con } x = \beta g\mu_B B J$$

e  $B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \rightarrow$  funzione di Brillouin

Ferromagnetismo: I momenti di dipolo magnetici si accoppiano anche tra loro  $\rightarrow$  gli spin tendono ad allinearsi.

Scrivo il mio potenziale come:  $U = -K \sum_i \sum_{j \in \text{nn}} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_i \vec{\mu}_i \cdot \vec{B}$

Dove con nn (nearest neighbour) si indicano l'insieme degli stati prossimi all' $i$ -esimo.

$\vec{\mu}_i = \frac{g\mu_B}{\hbar} \vec{S}_i$ ;  $\vec{M} = n \langle \vec{\mu} \rangle$  Posso fare un'approssimazione di campo medio:

$$\Rightarrow -K \sum_i \sum_{j \in \text{nn}} \vec{S}_i \cdot \langle \vec{S}_j \rangle, \text{ con } \langle \vec{S}_j \rangle = \frac{\hbar}{g\mu_B} \frac{\vec{M}}{n}$$

Posso riscrivere:

$$U = -K \sum_i \left(\frac{\hbar}{g\mu_B}\right)^2 \vec{\mu}_i \cdot \frac{\vec{M}}{n} \underbrace{\sum_{j \in \text{nn}} 1}_{\substack{\# \text{ stati} \\ \text{prossimi}}} - \sum_i \vec{\mu}_i \cdot \vec{B} = - \sum_i \mu_i (B + \lambda M)$$

con  $\lambda = \frac{K Z_c}{n} \left(\frac{\hbar}{g\mu_B}\right)^2$

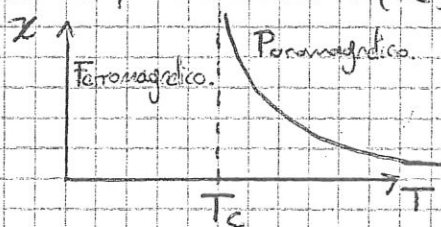
$$\Rightarrow U = - \sum_i \mu_i B_{\text{eff}} \text{ con } B_{\text{eff}} = (B + \lambda M)$$

$$\Rightarrow M = \chi_c B_{\text{eff}} = \chi_c (B + \lambda M) \Rightarrow M(1 - \chi_c \lambda) = \chi_c B$$

$$\Rightarrow M = \left( \frac{\chi_c}{1 - \chi_c \lambda} \right) B = \chi B \text{ con } \chi = \frac{n \mu_{\text{eff}}^2}{3k_B (T - \frac{n \mu_{\text{eff}}^2}{3k_B})}$$

Posso quindi definire una temperatura critica ( $T_c$ ):

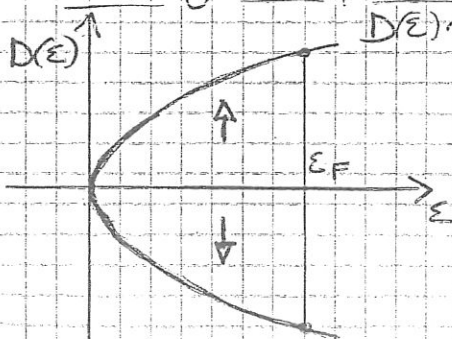
$$\chi = \frac{n \mu_{\text{eff}}^2}{3k_B (T - T_c)}$$



$$T_c = \frac{n \mu_{\text{eff}}^2 K Z_c}{3k_B} \left(\frac{\hbar}{g\mu_B}\right)^2 = \frac{K Z_c \hbar^2}{3k_B} J(J+1)$$

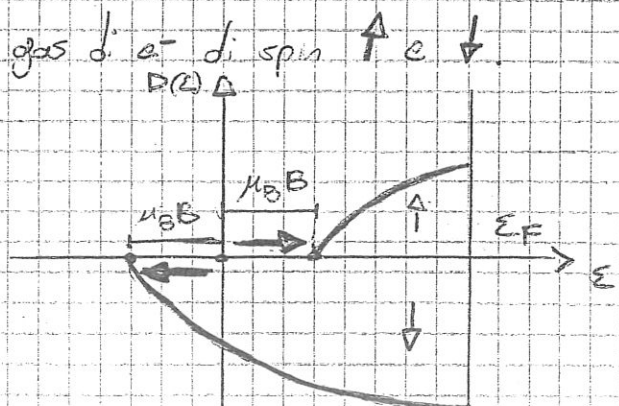
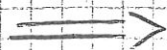
Legge di Curie-Weiss

Paramagnetismo per e<sup>-</sup> liberi. Ho un gas di e<sup>-</sup> di spin  $\uparrow$  e  $\downarrow$ .



Se aggiungo B:

$$U = \pm \mu_B B$$





chiamo  $N_- \rightarrow \# e^- \text{ con spin } \downarrow$   $N_+ \rightarrow \# e^- \text{ con spin } \uparrow$

$N_- = \frac{1}{2} \int_{-\mu_B B}^{\epsilon_F} d\epsilon D(\epsilon + \mu_B B)$  Chiamo:  $\epsilon + \mu_B B = \tilde{\epsilon}$

$\Rightarrow N_- = \frac{1}{2} \int_0^{\epsilon_F + \mu_B B} d\tilde{\epsilon} D(\tilde{\epsilon}) \sim \frac{1}{2} \int_0^{\epsilon_F} d\tilde{\epsilon} D(\tilde{\epsilon}) + \frac{1}{2} D(\epsilon_F) \mu_B B$

Invero considero  $D$  costante tra  $\epsilon_F$  e  $\epsilon_F + \mu_B B$ .

analogamente:  $N_+ = \frac{1}{2} \int_{\mu_B B}^{\epsilon_F} d\epsilon D(\epsilon - \mu_B B) = \frac{1}{2} \int_0^{\epsilon_F - \mu_B B} d\tilde{\epsilon} D(\tilde{\epsilon}) \sim \frac{1}{2} \int_0^{\epsilon_F} d\tilde{\epsilon} D(\tilde{\epsilon}) - \frac{1}{2} D(\epsilon_F) \mu_B B$

$\Rightarrow M = -\mu_B (N_- + N_+) = \mu_B (N_- - N_+) = \mu_B^2 B D(\epsilon_F)$   
 $\Rightarrow \chi_p = \mu_B^2 B D(\epsilon_F) \rightarrow$  suscettività paramagnetica (o di Pauli)

ma anche un contributo diamagnetico orbitale, si trova che vale:

$\chi_{\text{London}} = -\frac{1}{3} \chi_p \Rightarrow \chi = \chi_p \left(1 - \frac{1}{3}\right) = \frac{2}{3} \chi_p$

Indo  $D(\epsilon_F) = \frac{3}{2} \frac{N}{\epsilon_F} \Rightarrow \chi_p = \mu_B^2 \frac{3}{2} \frac{N}{\epsilon_F} \Rightarrow \chi = \frac{(\mu_B)^2 N}{\epsilon_F}$   
 (o meno di  $V$ )

valore specifico a volume costante in un solido cristallino: contributo ionico

$= \sum_{\vec{q} > 0} \hbar \omega_{\vec{q}}(\vec{q}) \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{\vec{q}}(\vec{q})} - 1} \rightarrow$  energia dovuta ai fononi.

Suppongo di essere a basse  $T \rightarrow$  saranno possibili solo le bande acustiche che tutte le bande acustiche siano definite da una sola  $\vec{v}$

$\Rightarrow \sum_{\vec{q} > 0} = 3 \sum_{\vec{q}} \rightarrow 3V \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3}$  Ma nelle bande acustiche, per piccole energie, vale:  
 Coprache 1 log. e 2 trasv.

$dq = \frac{dE}{v_{th}} \Rightarrow$  Quindi il mio integrale diventa:  
 (supponendo l'isotropia e passando in coord. sferiche)

$\frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int dq q^2 \rightarrow 3V \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \frac{1}{v_{th}^3} \int dE E^2 \Rightarrow D(E) = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{1}{v_{th}^3} E^2$

che:  $E_{\text{tot}} = \int_0^{\epsilon_{\text{max}}} dE D(E) \frac{E}{e^{\beta E} - 1}$  e  $\int_0^{\epsilon_{\text{max}}} dE D(E) = N = 3 n_{\text{atomo}} n_{\text{celle}}$   
 Co # tot. nodi:

$3 n_{\text{atomo}} n_{\text{celle}} = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{1}{v_{th}^3} \int_0^{\epsilon_{\text{max}}} dE E^2$  ma  $\frac{n_{\text{atomo}}}{V} = \frac{1}{V_{\text{atomo}}}$

$\Rightarrow (*) \frac{2\pi^2}{V_{\text{atomo}}} \frac{1}{v_{th}^3} = \frac{1}{3} \epsilon_{\text{max}}^3 \Rightarrow \epsilon_{\text{max}} = \frac{(6\pi^2)^{1/3} v_{th}}{(V_{\text{atomo}})^{1/3}} = k_B \Theta_D$   
 Co temp di Debye.

$E_{\text{tot}} = \int_0^{\epsilon_{\text{max}}} dE \frac{E^3}{e^{\beta E} - 1} \frac{3V}{2\pi^2} \frac{1}{v_{th}^3}$  Se chiamo  $\beta E = x$

$E_{\text{tot}} = \frac{1}{\beta^4} \int_0^{\beta \epsilon_{\text{max}}} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \frac{3V}{2\pi^2} \frac{1}{v_{th}^3}$  Invertendo la (\*) trovo che:

$\Rightarrow \frac{3V}{2\pi^2} \frac{1}{v_{th}^3} = \frac{9N}{(k_B \Theta_D)^3} = \frac{V_{\text{atomo}}}{2\pi^2 v_{th}^3}$







$$\Rightarrow E_{\text{tot}} = \frac{1}{\beta^4} \int_0^{+\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \frac{qN}{(k_B \theta_D)^3} \quad \text{Lo voglio fare per } T \ll \theta_D$$

Quindi passo a  $+\infty$  l'estremo sup.

So che:  $\int_0^{+\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} \Rightarrow E_{\text{tot}} \sim \frac{1}{\beta^4} \frac{qN}{(k_B \theta_D)^3} \frac{\pi^4}{15}$

$$\Rightarrow C_V = \frac{\partial E}{\partial T} \sim \frac{k_B}{\beta^3} \frac{qN}{(k_B \theta_D)^3} \frac{4\pi^4}{15} = k_B qN \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \frac{4\pi^4}{15}$$

Se invece voglio fare lim per  $T \rightarrow \infty$

So che:  $\frac{x^3}{e^x - 1} \sim x^2$  per  $T \gg 1$ . Quindi l'integrale da calcolare sarà:

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{\beta^4} \int_0^{\beta \theta_D / T} dx x^2 \frac{qN}{(k_B \theta_D)^3} = \frac{1}{\beta^4} \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3 \cdot \frac{1}{3} \frac{qN}{(k_B \theta_D)^3} = 3Nk_B T$$

$$\Rightarrow C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = 3Nk_B$$

### Concentrazione di portatori in un semiconduttore

Voglio calcolare la concentrazione di  $e^-$  in banda di conduzione.

$$n = \int_{\epsilon_c}^{+\infty} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} D_c(\epsilon) d\epsilon \quad \text{Dove in questo caso denoto } D_c = \frac{\text{livelli in BC}}{E - V}$$

Mentre la densità di buche in banda di valenza sarà:

$$p = \int_{-\infty}^{\epsilon_v} d\epsilon D_v(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon_v} d\epsilon \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} D_v(\epsilon)$$

Se  $k_B T \ll E_g$  ( $e^{\beta(\epsilon - \mu)} \gg 1$ )

Posso scrivere:

$$n = \int_{\epsilon_c}^{+\infty} d\epsilon D_c(\epsilon) e^{-\beta(\epsilon - \mu)} = (\tilde{\epsilon} = \epsilon - \epsilon_c) = \int_0^{+\infty} d\tilde{\epsilon} D_c(\tilde{\epsilon} + \epsilon_c) e^{-\beta(\tilde{\epsilon} + \epsilon_c - \mu)}$$

Comin. banda di conduzione

$$= e^{-\beta(\epsilon_c - \mu)} \int_0^{+\infty} d\tilde{\epsilon} D_c(\tilde{\epsilon} + \epsilon_c) e^{-\beta\tilde{\epsilon}} \quad (\text{mi sono riportato al fattore di Boltz.})$$

Ma io so che per  $e^-$  liberi:

$$Z_{11} = V \int d\epsilon D(\epsilon) e^{-\beta\epsilon} = V n_Q \Rightarrow \int_0^{+\infty} d\tilde{\epsilon} D_c(\tilde{\epsilon} + \epsilon_c) e^{-\beta\tilde{\epsilon}} = n_Q \equiv n_c$$

$$\Rightarrow n = n_c e^{-\beta(\epsilon_c - \mu)} \quad \text{Analogamente } p = n_h e^{-\beta(\mu - \epsilon_v)}$$

dens. di in cond.

con  $n_c = \frac{1}{\lambda_{1h}^3} \cdot 2$  con:  $k_B T \pi = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{2\pi}{\lambda_{1h}}\right)^2$

Per un semiconduttore non drogato  $n=p \Rightarrow np = n_i^2 \Rightarrow n_i = \sqrt{n_c n_h} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}$

Ma essendo  $n_i = n \Rightarrow \sqrt{n_c n_h} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} = n_c e^{-\beta(\epsilon_c - \mu)}$

$$\Rightarrow e^{\beta\mu} = \sqrt{\frac{n_h}{n_c}} e^{\beta\left(\frac{\epsilon_v + \epsilon_c}{2}\right)} \Rightarrow \mu = \frac{\epsilon_v + \epsilon_c}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln\left(\frac{n_h}{n_c}\right)$$

Considero adesso un semiconduttore drogato con donori.

$N_d^+ = \#$  difetti ionizzati,  $N_d = \#$  tot. difetti,  $N_d^0 = \#$  difetti neutri

$$\Rightarrow N_d^+ = N_d - N_d^0$$





Posso scrivere:  $N_d^0 = N_d \cdot \text{Prob. (e sul difetto)}$

Per  $P(\text{e sul difetto}) = \frac{2 \cdot e^{-\beta(\epsilon_d - \mu)}}{\sum_{\text{tutti spin}} 1} = \frac{2 \cdot e^{-\beta(\epsilon_d - \mu)}}{2} = e^{-\beta(\epsilon_d - \mu)}$  con  $\epsilon_d$  energia del difetto.

$\sum_{\text{tutti spin}} = 1 + 2e^{-\beta(\epsilon_d - \mu)} \Rightarrow N_d^0 = \frac{N_d \cdot 2e^{-\beta(\epsilon_d - \mu)}}{1 + 2e^{-\beta(\epsilon_d - \mu)}}$

$N_d^+ = N_d - N_d^0 = N_d \left( 1 - \frac{2e^{-\beta(\epsilon_d - \mu)}}{1 + 2e^{-\beta(\epsilon_d - \mu)}} \right) = \frac{N_d}{1 + 2e^{-\beta(\epsilon_d - \mu)}}$

oglio mettere nella condizione  $n_i \ll N_d \ll n_c$  (drogato non degenero)

Vale la relazione:

$n = N_d^+ + p$  ma so anche  $np = n_i^2 \Rightarrow p = \frac{n_i^2}{n}$

$\Rightarrow N_d^+ + \frac{n_i^2}{n} = n \Rightarrow N_d^+ n + n_i^2 = n^2$  Ma so che  $N_d \gg n_i$

$\Rightarrow$  trascuro  $n_i^2 \Rightarrow N_d^+ \sim n$  suppongo inoltre  $N_d^+ \gg n_i$

altre:  $n = n_c e^{-\beta(\epsilon_c - \mu)} \Rightarrow e^{\beta\mu} = \frac{n}{n_c} e^{\beta\epsilon_c} \sim \frac{N_d^+}{n_c} e^{\beta\epsilon_c}$

$\Rightarrow N_d^+ = \frac{N_d}{1 + 2 \frac{N_d^+}{n_c} e^{\beta(\epsilon_c - \epsilon_d)}}$  Normalmente:  $\epsilon_c - \epsilon_d \sim k_B T$  e  $\frac{N_d^+}{n_c} \ll 1$   
 $\Rightarrow N_d^+ \sim N_d$

Inoltre:  $\mu = \epsilon_c - k_B T \ln \frac{n_c}{N_d}$  con  $\frac{n_c}{N_d} > 1$

Teoria del funzionale di densità È un metodo per calcolare  $E$  di sistemi a molti elettroni includendo gli effetti di correlazione assenti nel metodo di Hartree-Fock.

La mia Hamiltoniana come:  $H = T + W + \hat{H}_2$ , dove:  $T = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2$   
 $W = \sum_{i=1}^N U(r_i)$  con  $U(r_i) = -\frac{Z}{r_i}$  e  $\hat{H}_2 = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$

$\Psi_0(r_1, \dots, r_N)$  la funzione d'onda esatta dello stato fondamentale, includendo tutti gli effetti di scambio e correlazione, allora definisco la densità di singola particella nello stato fond. come:  $\rho(\vec{r}) = \int d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N |\Psi_0(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2$   
 la teoria si basa sui seguenti teoremi fondamentali:

Ogni osservabile di un sistema stazionario a molti e è univocamente det. da  $\rho(\vec{r})$

Esiste un funzionale  $I[\rho]$  t.c. dato un potenziale  $V(\vec{r})$ , sia  $\rho(\vec{r})$  che  $E_0$  si ottengono esattamente per:

$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = 0$  con  $E_0[\rho] = I[\rho] + \int V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$

e avendo il vincolo  $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N = \# e^-$

è dimostrato che  $I[\rho]$  può essere trovato minimizzando il funzionale  $\langle \Psi | T + V_H | \Psi \rangle$  su tutte le  $\phi$  che danno la densità elettronica  $\rho(\vec{r}) \Rightarrow I(\rho) = \inf_{\phi} \langle \phi | T + V_H | \phi \rangle$





Un buon metodo per calcolare  $T_S[p]$  consiste nell'introdurre un set di  $N$  orbitali di singolo elettrone (indipendenti)  $\mu_i(\vec{r})$  che sono le funzioni d'onda del moto nello stato fondamentale di  $W$ . La densità di singolo elettrone del sistema è:  $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\mu_i(\vec{r})|^2$ . Il corrispondente valore di aspettazione dell'energia cinetica è:

$$T_S[p] = \sum_{i=1}^N \int d\vec{r} \frac{1}{2} |\nabla_{\vec{r}} \mu_i(\vec{r})|^2$$

In questo modo il funzionale dell'energia può essere scritto come:

$$E_0[p] = T_S[p] + \underbrace{\frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}}_{\substack{\text{valore del valore} \\ \text{di aspettazione} \\ \hat{H}_2 \text{ sui } \mu_i}} + \int d\vec{r} V(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \underbrace{E_{xc}[p]}_{\substack{\text{differenza con} \\ \text{l'energia esatta}}}$$

Minimizzando  $E_0[p]$  rispetto a  $p$ , si trova che i nuovi orbitali ottimizzati soddisfano l'equazione di Kohn-Sham:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \mu_i(\vec{r}) = E_i \mu_i(\vec{r}) \quad \text{Dove } V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r})$$

con  $V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$ . Una buona approssimazione per  $E_{xc}$  è la local density approximation (LDA):

$$E_{xc} \sim E_{xc}^{\text{LDA}} = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) E_{xc}^H d\vec{r} \quad \text{Dove } E_{xc}^H \text{ è l'energia di correlazione e scambio di un gas di elettroni infinito e omogeneo che si muove in un background uniformemente carico positivamente per neutralizzare la carica elettronica.}$$

### Calcolo della pressione in un gas di fermioni

So che  $\Omega = -k_B T \ln Z_G$ . Quindi nel caso di fermioni:

$$\Omega = -k_B T \sum_i \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}) \quad \text{Inoltre } \Omega = F - \mu N = -PV$$

$$\Rightarrow P = \frac{k_B T}{V} \sum_i \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}) \quad \text{Più netto nel caso } e^{\beta\mu} \ll 1$$

$$\text{chiamo } x_i = e^{-\beta\epsilon_i} e^{\beta\mu} \rightarrow \ln(1+x_i) \sim x_i - \frac{1}{2}x_i^2$$

$$\Rightarrow P \sim \frac{k_B T}{V} \sum_i \left( e^{\beta\mu} e^{-\beta\epsilon_i} - \frac{1}{2} e^{2\beta\mu} e^{-2\beta\epsilon_i} \right) =$$

$$= \frac{k_B T}{V} \left( e^{\beta\mu} Z_1(\beta) - \frac{1}{2} e^{2\beta\mu} Z_1(2\beta) \right) \quad \text{A questo punto io so che:}$$

$$F = -k_B T N \ln \frac{n_0}{n} - N k_B T \Rightarrow \text{se } \frac{n_0}{n} \gg 1 \quad \text{(appross. non quant. posso trascurare il secondo termine)}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial F}{\partial N} = \mu = k_B T \ln \frac{n}{n_0} \Rightarrow e^{\beta\mu} = \frac{n}{n_0}$$

$$\text{Inoltre: } Z_1(2\beta) \propto \left(\frac{1}{\lambda^3}\right)^{3/2} \Rightarrow Z_1(2\beta) = \frac{Z_1(\beta)}{8}$$



$$\Rightarrow P \sim \frac{K_B T}{V} \left( \frac{n}{n_Q} Z_1(\beta) - \frac{1}{2} \left( \frac{n}{n_Q} \right)^2 \frac{Z_1(\beta)}{Z^{3/2}} \right) \quad \text{Ma } Z_1(\beta) = V n_Q$$

$$\Rightarrow P \sim \frac{N K_B T}{V} \left( 1 - \frac{n}{n_Q} \frac{1}{Z^{3/2}} \right). \quad \text{Ma questo risultato l'ho ottenuto con } \Omega, \text{ quindi a } \mu \text{ costante!}$$

Io voglio trovarlo invece per  $N$  costante  $\Rightarrow$  devo usare  $F$ .

$$\Rightarrow P = - \frac{\partial F}{\partial V} (T, V, N). \quad \text{So che: } \Omega = F - \mu N \Rightarrow F = \Omega + \mu N$$

$$\Rightarrow P = - \frac{\partial}{\partial V} (\Omega) - \frac{\partial \mu}{\partial V} N$$



